

УДК 621.375.826

СКОРОСТНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДОНОР-АКЦЕПТОРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СРЕДАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Ясюкевич А.С., Гусакова Н.В., Кулешов Н.В.

*Научно-исследовательский центр оптических материалов и технологий БНТУ
 Минск, Республика Беларусь*

Аннотация. Предложено обобщение системы скоростных уравнений, описывающих донор-акцепторный перенос энергии в средах, активированных ионами редкоземельных элементов. Приведены результаты расчетов для кристаллов Tm:KYW и Tm:KLuW.

Ключевые слова: скоростные уравнения, донор-акцепторный перенос энергии, спектроскопические свойства кристаллов Tm:KYW и Tm:KLuW.

RATE EQUATIONS FOR SIMULATION OF THE DONOR-ACCEPTOR ENERGY TRANSFER IN RARE-EARTH IONS-DOPED MEDIA

Yasukevich A., Guskova N., Kuleshov N.

*Centre for Optical Materials and Technologies of BNTU
 Minsk, Belarus*

Abstract. Generalization of rate equations for the donor-acceptor energy transfer in rare-earth-doped media was proposed. Modelling results for the crystals Tm:KYW и Tm:KLuW were reported.

Key words: rate equations, donor-acceptor energy transfer, spectroscopic properties of the crystals Tm:KYW и Tm:KLuW.

*Адрес для переписки: Ясюкевич А.С., пр. Независимости, 65, г. Минск 220113, Республика Беларусь
 e-mail: anamol@bntu.by*

Изучение межионных взаимодействий, которое сопровождается переносом энергии от возбужденных ионов, доноров, к ионам, находящимся в основном состоянии, акцепторам, имеет достаточно долгую историю, и результаты представлены в многочисленных статьях.

В данной работе мы ограничимся рассмотрением только мультипольных, парных, донор-акцепторных ($D-A$) взаимодействий, которые представляют наибольший интерес для твердотельных лазерных материалов.

При импульсном возбуждении доноров обычно выделяют три временных этапа распада донорных возбужденных состояний: (i) экспоненциальный статический перенос энергии возбуждения на ближайшие акцепторы, (ii) этап неэкспоненциального распада, обусловленный статической передачей энергии на акцепторы, расположенные на удаленном расстоянии от донора, (iii) экспоненциальный этап распада, когда миграция энергии по подсистеме доноров ускоряет доставку энергии возбуждения к акцепторам [1].

Вероятность того, что донор с номером « i » (D_i) в момент времени t находится в возбужденном состоянии $P_{D_i}(t)$ определяется уравнением

$$\frac{dP_{D_i}(t)}{dt} = - \left[\frac{1}{\tau_{D_0}} + \sum_{j=1}^{N_A} W_{DA}^{ij} \right] P_{D_i}(t), \quad (1)$$

где τ_{D_0} – внутрицентровое время жизни D_i в возбужденном состоянии, W_{DA}^{ij} – вероятность безызлучательного переноса энергии возбуждения от

D_i к акцептору с номером « j » A_j , суммирование проводится по всем акцепторам в образце.

Решения (1) могут быть усреднены по объему образца и получено следующее выражение для средней населенности возбужденного уровня донора $N_D(t)$ в момент времени t при возбуждении коротким импульсом [2, 3]

$$N_D(t) = N_D^0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_{D_0}} - \gamma_S t^{3/S} - Wt \right]. \quad (2)$$

$N_D^0 = N_D(t=0)$. γ_S описывает распад донорных возбужденных состояний на этапе (ii). S – параметр мультипольности. Третий член в показателе экспоненты введен дополнительно, для описания этапа (iii). Уравнение (2) широко используется на практике для нахождения параметров переноса энергии.

Нами впервые были получены скоростные уравнения для средних по объему $N_D(t)$ и $N_A(t)$ на основе (1), что позволило установить соответствие между параметрами, входящими в дифференциальные скоростные уравнения и в (2).

Конкретный вид уравнений в нормированных величинах был записан для тулий-содержащих сред, где донорами являются ионы Tm^{3+} на уровне 3H_4 , а акцепторами – на уровне 3H_6 .

$$\frac{dn_4}{dt} = r_4 - \frac{n_4}{\tau_4} - \frac{3}{S} \gamma_S t^{\frac{3}{S}-1} n_4 - W n_1 n_4, \quad (3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2} + 2 \frac{3}{S} \gamma_S t^{\frac{3}{S}-1} n_4 + 2W n_1 n_4, \quad (4)$$

$$n_1 + n_2 + n_4 \approx 1, \quad (5)$$

здесь n_i ($i = 1, 2, 4$) – населенности уровней ${}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{F}_4$ и ${}^3\text{H}_4$, соответственно, отнесенные к концентрации ионов тулия, τ_4 (см. (1) τ_{D_0}) и τ_2 – внутрицентровые времена жизни ионов тулия на уровнях ${}^3\text{H}_4$ и ${}^3\text{F}_4$, соответственно, r_4 – скорость накачки уровня ${}^3\text{H}_4$. Для тулиевых сред D-A взаимодействие реализуется как кросс-релаксация по схеме ${}^3\text{H}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$.

Рассмотрим некоторые частные случаи для системы уравнений (3–5).

При возбуждении коротким импульсом и при $n_1 \approx 1$ из (3) следует

$$\frac{dn_4}{dt} = -\frac{n_4}{\tau_4} - \frac{3}{S} \gamma_S t^{\frac{3}{S}-1} n_4 - W n_4, \quad (6)$$

что дает решение (2). На заключительных стадиях затухания люминесценции доноров второй член в правой части (6) стремится к нулю, т.к. $3/S - 1 < 0$ для $S = 6, 8$, или 10 . Это приводит к экспоненциальному затуханию люминесценции доноров при $t \rightarrow \infty$.

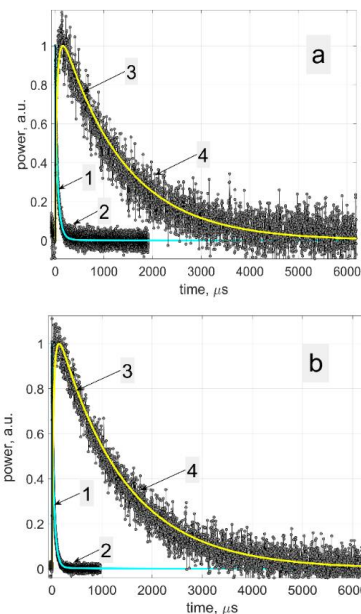
Полученные результаты позволяют установить физический смысл слагаемых, входящих в уравнения (3–5). Члены вида n_i/τ_i , ($i = 2, 4$) описывают внутрицентровую релаксацию возбужденных уровней доноров и акцепторов, $\frac{3}{S} \gamma_S t^{\frac{3}{S}-1} n_4$ отвечают за статический, неупорядоченный, прямой, донор-акцепторный перенос энергии, $W n_1 n_4$ описывают миграционно-ускоренный распад возбужденных донорных уровней энергии.

Система уравнений (3–5) была применена для анализа процессов возбуждения и дезактивации уровней энергии ${}^3\text{H}_4$ (возбужденные уровни энергии доноров) и ${}^3\text{F}_4$ (возбужденные уровни энергии акцепторов) кристаллов $\text{Tm}^{3+}(3.9\text{at}\%):\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (Tm:KYW) и $\text{Tm}^{3+}(3.0\text{at}\%):\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ (Tm:KLuW) [4]. Затем, полученные параметры были использованы для описания кинетик затухания люминесценции на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ для этих же материалов.

Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Таким образом, в данной работе предложено обобщение системы скоростных уравнений для моделирования возбуждения и дезактивации доноров и акцепторов за счет внутрицентральной релаксации, прямой, статической, неупорядоченной D-A передачи энергии и миграционно-ускоренной релаксации донорных возбужденных уровней энергии.

Процедура подгонки на основе полученных уравнений была успешно применена для анализа возбуждения и затухания люминесценции на переходах ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ и ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ для кристаллов Tm:KYW и Tm:KLuW. Подобные скоростные уравнения могут быть применены и для других донор-акцепторных пар.



1 – расчетные кривые, 2 – экспериментальные данные) и ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (3 – расчетные кривые, 4 – экспериментальные данные

Рисунок 1 – Моделирование кривых люминесценции для Tm:KLuW (a) и Tm:KYW (b) на переходах ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$

Литература

1. Nature of nonradiative excitation energy relaxation in condensed media with a high activator concentration / Yu. K. Voronko [et al.] // Sov. Phys. JETP. – 1976. – Vol. 44, № 2. – P. 251–261.
2. Vega-Duran, J. T. Exact solution to the general non-radiative energy transfer master equations in crystalline materials / J. T. Vega-Duran [et al.] // J. Lumin. – 2000. – Vol. 91(3–4). – P. 233–241.
3. B. Di Bartolo. Energy transfer among ions in solids, in Energy transfer processes in condensed matter / B. Di Bartolo. – 1984. – Vol. 114. – P. 696.
4. Mechanisms of the energy transfer between thulium ions in tungstate and molybdate crystals / N. V. Gusakova [et al.] // J. Belarus. St. Univ. Physics. – 2021. – № 1. – P. 33–40.