

УДК 535.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. М. БУЖИНСКИЙ, Е. М. ДИАНОВ, Е. И. КОРЯГИНА,  
В. Б. РЫКУНОВ, В. Б. ФЕДОРОВ

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ НЕОДИМОВЫХ СТЕКЛ НА ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

(Представлено академиком А. М. Прохоровым 13 VIII 1969)

Одним из достоинств стекла с примесью неодима как лазерного материала является возможность изменять его спектрально-люминесцентные характеристики путем изменения химического состава стекла. Имеется ряд работ, посвященных изучению люминесцентных свойств стекол разных составов (1-6).

Значительный научный и практический интерес представляет вопрос о влиянии состава стекла и концентрации  $Nd^{3+}$  на соотношение излучательной и безызлучательной вероятностей перехода с метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2}$ . Этот вопрос рассматривался в работах (1, 5, 6). В работе (5) изучались боросиликатные и свинцовосиликатные стекла, в работе (6) — двухкомпонентные натриево- и калиевосиликатные стекла. В работе (1) отсутствует какая-либо информация о составах исследуемых стекол.

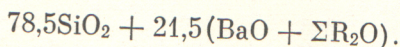
В настоящей работе исследовались новые составы многокомпонентных щелочносиликатных стекол. Для этих стекол измерены абсолютные значения квантового выхода люминесценции  $\eta$  и времени жизни  $\tau$  метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2}$  иона  $Nd^{3+}$ . Знание величин  $\eta$  и  $\tau$  позволяет по формулам

$$\eta = \tau / \tau_0, \quad 1 / \tau = 1 / \tau_0 + 1 / \tau_1$$

найти излучательное  $\tau_0$  и безызлучательное  $\tau_1$  времена жизни уровня  ${}^4F_{3/2}$ .

Квантовый выход люминесценции  $\eta$  и время жизни  $\tau$  измерялись по методике, изложенной в работах (7, 8). Точность измерения  $\tau$  составляла 5%. Измерения величины  $\eta$ , в отличие от (7), выполнены при возбуждении люминесценции лишь в полосу поглощения вблизи  $\lambda = 0,58 \mu$ , поскольку в ряде работ (7, 9, 10) было показано, что выход люминесценции в неодимовом стекле не зависит от длины волны света возбуждения. Измерения люминесценции выполнялись на волне  $\lambda = 0,88 \mu$ , а полный квантовый выход  $\eta$  определялся по величине выхода люминесценции  $\eta_{0,88}$  в полосе  $\lambda = 0,88 \mu$  с учетом измеренных нами относительных интенсивностей трех полос люминесценции с  $\lambda = 1,06; 0,88$  и  $1,35 \mu$ . Случайная ошибка в определении  $\eta$  не превышала 10%. Заметим, что в измерениях выхода люминесценции, как и в работе (7), образцы диафрагмировались с тем, чтобы исключить попадание на фотокатод приемника не поддающегося учету света люминесценции, отраженного от задней грани образца. В отсутствие диафрагмирования ошибка в измерении  $\eta$  (в сторону завышения значений  $\eta$ ) может достигать 30%.

Состав исследованных щелочносиликатных стекол выражается формулой



Численные коэффициенты в формуле соответствуют содержанию окиси кремния и модификаторов в молярных процентах. R обозначает Li, Na, K. В опытах сравнивались два состава стекол, отличающихся, главным образом, содержанием окиси лития. В первом составе среди модификаторов

преобладает окись лития ( $\approx 50\%$  от общего количества модификаторов). Во втором составе в качестве модификаторов в основном введены  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , а количество  $\text{Li}_2\text{O}$  составляет приблизительно  $15\%$  от общего количества модификаторов. Кроме того, исследованные стекла содержат малые добавки окислов  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , которые вводятся для повышения фотохимической стойкости стекла (см., например, (11)). Содержание в стекле  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  указано в табл. 1. Для сравнения измерялись также люминесцентные характеристики стекла типа КГСС, не содержащего окиси лития. Результаты измерений (табл. 1) показывают, что в случае низкой концентрации окиси неодима ( $2 \text{ вес.}\%$ ), когда концентрационное тушение люминесценции еще не существенно, квантовый выход люминесценции для стекол

Таблица 1

№ состава	Состав стекла	$\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{вес.}\%$	$\eta_{0,88}$	Соотн. интенсивн. люминесценции в полосах 1,06, 0,88, 1,35 $\mu$	$\eta$	$\tau$ , $\mu\text{сек.}$	$\tau_0 = \tau/\eta$ , $\mu\text{сек.}$	$\tau_1 = \tau/(1-\eta)$ , $\mu\text{сек.}$
1	Стекло с повышенным содержанием $\text{Li}_2\text{O}$ в составе модификаторов	2	0,09	1 : 0,64 : 0,12	0,29	380	1300	560
2		5	0,05		0,16	240	1500	290
3		8	0,02		0,07	140	2000	150
4		2	0,09		0,29	370	1280	520
5	Стекло с преобладанием $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в составе модификаторов	1	0,095	1 : 0,69 : 0,12	0,29	460	1590	650
6		2	0,095		0,29	480	1650	680
7		5	0,08		0,25	430	1700	570
8		8	0,05		0,15	270	1800	320
9		5	0,08		0,25	400	1600	535
10		5	0,085		0,26	440	1700	590
11	Стекло типа КГСС	2	0,10	0,30	500	1670	715	
12		4	0,085	0,26	450	1730	600	
13		6	0,055	0,17	350	2030	420	

Примечание. Составы 1 и 4 отличаются содержанием  $\text{CeO}_2$ , состав 10 отличается от состава 9 тем, что в нем малая добавка  $\text{CeO}_2$  заменена на  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

разных составов одинаков  $\eta = 0,29 \div 0,30$ , в то время как времена жизни метастабильного уровня для приведенных составов заметно отличаются (от 380 до 500  $\mu\text{сек.}$ ). Отсюда следует, что изменение состава стеклянной матрицы меняет абсолютные величины как излучательного  $\tau_0$ , так и безызлучательного  $\tau_1$  времен жизни, сохраняя, однако, их отношение постоянным. Факт постоянства отношения  $\tau_0/\tau_1$  в разных стеклах, по-видимому, означает, что изменение величины безызлучательного времени  $\tau_1$  так же, как и излучательного времени  $\tau_0$ , обусловлен в основном изменением величины локального электрического поля вблизи примесного иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Влияние на величину  $\tau_1$  изменения спектра колебаний окружения иона неодима в исследуемых стеклах, по-видимому, не существенно.

Сравнение концентрационных зависимостей величин  $\eta$  и  $\tau$ , приведенных в табл. 1 стекло, показывает, что в стекле с повышенным содержанием окиси лития более сильно выражен эффект концентрационного тушения. Действительно, при концентрации неодима  $8\%$ , квантовый выход люминесценции в этом стекле падает до значения  $\eta = 0,07$ , в то время как в стекле с пониженным содержанием окиси лития той же концентрации неодима соответствует значение  $\eta = 0,15$ .

С другой стороны, известно, что в щелочносиликатных стеклах может происходить фазовое расслаивание (ликвация). В стекле образуются области, содержащие преимущественно окись кремния и области с преобладанием модификаторов (щелочных ионов). В работе (12) показано, что трехкомпонентное стекло типа  $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{R}_2\text{OySiO}_2$ , где  $\text{R} = \text{Li}, \text{K}, \dots$ , расслаивается и обладает неоднородной структурой при увеличении содержа-

ния  $\text{Li}_2\text{O}$ . Введение же  $\text{K}_2\text{O}$  делает стекло более однородным. На основании этой работы, можно считать, что наше стекло с повышенным содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  обладает более сильной неоднородностью ликвационной природы, чем стекло с преимущественным содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Вместе с тем в литературе существует мнение (см., например, (6)), что ионы неодима входят в стекло преимущественно в области с повышенным содержанием модификаторов. В соответствии с этим предположением в литиевом стекле локальная концентрация неодима должна быть выше, чем в стекле с преимущественным содержанием калия и натрия. Это обстоятельство объясняет наблюдаемое в литиевом стекле более сильное концентрационное тушение люминесценции.

Таким образом, факт различного концентрационного тушения люминесценции в исследуемых стеклах можно рассматривать как подтверждение предположения о преимущественном размещении неодима в областях стекла с повышенной концентрацией модификаторов.

В заключение отметим, что влияние малых добавок  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  на  $\tau$  и  $\eta$  не выходит за пределы ошибок измерения.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 VII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. W. Harper, Phys. Chem. Glasses, 5, 11 (1964). <sup>2</sup> С. Hirayama, D. W. Lewis, Phys. Chem. Glasses, 5, 44 (1964). <sup>3</sup> К. Hauptmanova, J. Pantoflick, K. Patek, Phys. Status Solidi, 9, 525 (1965). <sup>4</sup> И. И. Китайгородский, В. А. Блинов и др., ДАН, 161, 118 (1965). <sup>5</sup> В. Ф. Егорова, В. С. Зубкова и др., Оптика и спектроскопия, 23, 275 (1967). <sup>6</sup> Н. Б. Брачковская, Г. О. Карапетян, А. Л. Рейшахрит, Тр. II Симпозиума по спектроскопии активированных кристаллов, Харьков, 1967. <sup>7</sup> Е. М. Дианов, Б. В. Ершов и др., ДАН, 184, 324 (1969). <sup>8</sup> Е. М. Дианов, Приборы и техн. эксп., № 4, 169 (1969). <sup>9</sup> L. G. Deshazer, L. G. Komai, J. Opt. Soc. Am., 55, № 8, 940 (1965). <sup>10</sup> R. A. Brandewie, S. L. Telk, J. Opt. Soc. Am., 57, № 10, 1221 (1967). <sup>11</sup> И. М. Бужинский, С. К. Мамонов, ЖПС, 8, № 5, 731 (1968). <sup>12</sup> Н. С. Андреев, Г. Г. Бойко, В сборн. Ликвационные явления в стеклах, «Наука», 1969.