

УДК 535.2

ФИЗИКА

Е. М. ДИАНОВ, академик А. М. ПРОХОРОВ, В. П. САМОЙЛОВ, И. А. ЩЕРБАКОВ
**ИЗМЕРЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ
С МЕТАСТАБИЛЬНОГО УРОВНЯ Nd^{3+} В СИЛИКАТНОМ
СТЕКЛЕ И КРИСТАЛЛЕ ГРАНАТА**

Вероятности излучательных переходов с метастабильного состояния активного иона являются важнейшей характеристикой лазерного материала. Знание этих величин позволяет, в частности, определить абсолютный квантовый выход люминесценции и вероятность безызлучательных переходов с метастабильного уровня (по сопоставлению с величиной времени жизни этого уровня), сечение перехода (по измеренной ширине линии люминесценции соответствующего перехода) и т. д., т. е. позволяет более полно оценить возможности лазерного материала.

Матрицы, активированные Nd^{3+} , имеют три люминесцентных перехода в спектральных областях 0,88; 1,06 и 1,35 мкм, представляющие интерес с точки зрения получения лазерного излучения и соответствующие переходам с метастабильного состояния $^4F_{3/2}$ на уровне основного мультиплета $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{15/2}$ *. В интересующих нас матрицах (кристаллах граната и стеклах) поле лигандов расщепляет рассматриваемые уровни на 2, 5, 6 и 7 штарковских компонент соответственно. В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ ширины линий переходов между отдельными штарковскими компонентами возбужденного уровня и уровней основного мультиплета в области температур 4,2–300°К значительно меньше расстояний между штарковскими компонентами этих состояний и спектры люминесценции интересующих нас переходов состоят из целого ряда узких спектральных линий. В стеклянных матрицах наблюдается значительное неоднородное уширение уровней (порядка расстояний между штарковскими компонентами) и спектры люминесценции этих же переходов представляют собой широкие полосы со слабо разрешенной структурой.

В спектрах же поглощения, как в гранате, так и в стекле при $T=4,2^\circ\text{K}$ в области 0,88 мкм (резонансный переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$) наблюдаются две хорошо разрешенные линии, соответствующие переходам с основной штарковской компонентой уровня $^4I_{9/2}$ на возбужденный дублет $^4F_{3/2}$. Это обстоятельство позволяет по этому спектру определить спонтанную вероятность резонансного перехода и выделить этот переход в спектре резонансной люминесценции, записанном также при $T=4,2^\circ\text{K}$. Для того чтобы определить вероятности люминесцентных переходов на лежащие выше уровни основного мультиплета, которые не заселены при комнатной температуре, необходимо знание соотношения интенсивностей всех люминесцентных переходов, что позволяет, в свою очередь, определить полную излучательную вероятность переходов с метастабильного уровня. Следует упомянуть, что измерение этого соотношения представляет и самостоятельный интерес, например, для развития теории кристаллического поля или исследования генерации на различных переходах.

В литературе имеется несколько работ, посвященных измерению относительных энергий люминесценции Nd^{3+} различных полос в силикатном стекле и гранате (табл. 1). Из табл. 1 видно, что для граната измерения

* В полосе, соответствующей переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1,8 мкм), высвечивается менее 1% полной энергии люминесценции. Это следует как из наших измерений, так и из измерений других авторов.

различных авторов близки между собой, в то время как для силикатного стекла приведенные данные различаются более чем в 2 раза *. Такое большое расхождение не может быть объяснено тем, что в цитируемых работах исследовались различные силикатные стекла. В работе ⁽⁴⁾ проведены тщательные измерения на большом числе (около 30) силикатных стекол различных составов и показано, что отношение энергий люминесценции в различных полосах меняется незначительно от стекла к стеклу. Авторы этой работы считают, что заниженные соотношения энергий люминесценции в полосах 0,88 и 1,06 мкм в работах ^{(1), (2)} могут быть объяснены неучетом перепоглощения резонансной люминесценции.

Нами измерено соотношение энергий люминесценции переходов ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (0,88 мкм), ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1,06 мкм) и ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1,35 мкм) и излучательная вероятность резонансного перехода иона Nd³⁺ в силикатном стекле марки ЛГС-28 с концентрацией ионов неодима 2 вес. % и в кристалле граната с концентрациями ионов неодима 1; 0,4 и 0,08 вес. %. По этим данным были определены излучательные вероятности всех люминесцентных переходов и, следовательно, полная излучательная вероятность перехода с метастабильного уровня.

Схема установки для определения относительных энергий люминесценции приведена на рис. 1. Свет возбуждения от ленточной вольфрамовой лампы СИ-8 (Π) проходил через фильтр Φ_1 , обрезающий излучение с длинами волн $\lambda > 0,75$ мкм, и фокусировался на исследуемый образец O . Для уменьшения влияния перепоглощения резонансной люминесценции образец диафрагмировался так, что засвечивался элемент размером $0,5 \times 1,5 \times 5$ мм³. Экспериментально показано, что в этом случае при исследованных нами концентрациях активатора эффектом реабсорбции можно было пренебречь. С помощью конденсора K свет люминесценции фокусировался на входную щель решеточного монохроматора МДР-2. В качестве

Таблица 1

Материал	$E_{1,08} : E_{0,88} : E_{1,35}$	ΣA, сек ⁻¹			Источник
		${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	
Стекло					
силикатное	1 : 0,40 : 0,27	—	—	—	⁽¹⁾
»	1 : 0,70 : 0,12	—	—	—	⁽²⁾
ЛГС-28	1 : 0,64 : 0,12	—	—	—	⁽³⁾
силикатное	1 : 0,96 : 0,19 *	—	—	—	⁽⁴⁾
ЛГС-28	1 : 1,03 : 0,13	610	705	117	Наши данные
Гранат					
1 : 0,50 : 0,20	—	—	—	⁽⁵⁾	
»	1 : 0,52 : 0,15	—	—	—	⁽⁶⁾
»	1 : 0,65 : 0,22	1310	2450	620	Наши данные

Примечание: Звездочкой отмечена средняя величина по различным силикатным стеклам.

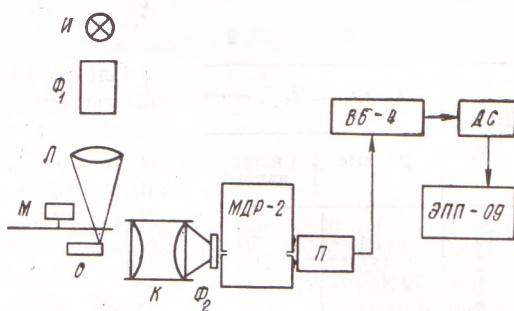
детектора излучения использовался приемник Π на основе PbS. Для контроля отношение энергий люминесценции в полосах 0,88 и 1,06 мкм изменилось также с помощью ФЭУ-28, производная чувствительности которого по длине волны имеет в интересующей нас области другой знак по сравнению с приемником на основе PbS. После усиления и синхронного детектирования сигнал подавался на самописец.

Особое внимание было удалено калибровке аппаратуры. Калибровка осуществлялась с помощью другой ленточной вольфрамовой лампы типа

* В работе ⁽⁵⁾ приведенная величина ошибки составляет 10%; в ⁽⁶⁾ — 30% при определении интенсивности перехода ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и 15% для переходов ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

СИ-8, которая была отградуирована во ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева в диапазоне длин волн 0,48–1,25 мкм. Этот диапазон был разбит на 8 спектральных участков и для каждого участка определена своя цветовая температура, по которой была рассчитана спектральная мощность

Рис. 1. Установка для измерения отношения энергии излучения в различных полосах люминесценции: \mathcal{I} — ленточная вольфрамовая лампа СИ-8, Φ_1 — фильтр (слабый раствор медного купороса в воде), L — линза, M — модулятор с частотой $f = 40$ Гц, O — образец, K — конденсор, Φ_2 — фильтр РС19, МДР-2 — решеточный монохроматор с дисперсией 40 $\text{\AA}/\text{мм}$ для решетки 600 шт./мм и 80 $\text{\AA}/\text{мм}$ для решетки 300 шт./мм, Π — ФЭУ-28 или приемник на основе PbS, В6-4 — усилитель, DC — синхронный детектор СД-4, ЭПП-09 — самописец



излучения лампы. Калибровочная лампа отградуирована для двух значений тока накаливания, что дало возможность убедиться в точности градуировки лампы. Питание лампы осуществлялось от стабилизированного источника тока СИП-30. Вся приемная часть установки калибровалась в целом, включая конденсор, фильтр, монохроматор и приемник. Калибровка производилась до и после записи спектра люминесценции при одинаковых щелях монохроматора. Достоверным считался результат, для которого результаты калибровки до и после записи спектра совпадали с точностью до 5 %. Для стекла результат не изменялся при изменении ширины щели от 0,2 до 1 мм.

Измерения на гранате производились при ширине щели 0,1 мм. Для контроля измерения повторялись с использованием спектрометра ДФС-12 при спектральной ширине щели 0,2 \AA . Результат при этом не изменился.

Измерения производились при $T=4,2; 77$ и 300°K . Результат при этом также не изменился.

На рис. 2 приведены спектры двух полос люминесценции в стекле, полученные с использованием приемника на основе PbS (a) и ФЭУ-28 (b). Результаты измерений представлены в табл. 1. Видно, что энергия

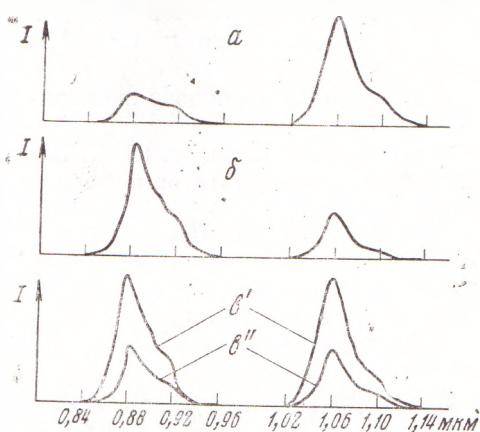


Рис. 2. Спектры люминесценции Nd^{3+} в стекле в диапазонах 0,88 и 1,06 мкм ($T=300^\circ\text{K}$): a — приемник на основе PbS; б — приемник ФЭУ-28; в', в'' — спектры люминесценции а и б соответственно, исправленные с учетом спектральной чувствительности аппарата

люминесценции двух основных полос в неодимовом стекле одинакова, что согласуется с измерениями (4). Излучательная вероятность резонансного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ определялась из спектра поглощения, записанного при $T=4,2^\circ\text{K}$ с использованием спектрометра ДФС-12,

$$A = \frac{1}{N_0} \frac{8\pi v^2}{c^2} \int k(v) dv, \quad (1)$$

где N_0 — число ионов Nd^{3+} в 1 см³, v — частота перехода, c — скорость света в веществе, $k(v)$ — коэффициент поглощения.

Применение гелиевых температур необходимо для того, чтобы обеспечить переход лишь с самой нижней штарковской компоненты уровня ${}^4I_{1/2}$. Соответствующий переход выделялся и в спектре люминесценции, также записанном при $T=4,2^\circ\text{K}$, и по нему осуществлялась нормировка всего спектра люминесценции ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{1/2}$. Эффект реабсорбции не превышал 10% и учитывался нами. Для стекла ЛГС-28 излучательная вероятность перехода ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{1/2}$, равна 610 сек^{-1} , для граната — 1310 сек^{-1} .

Таблица 2

Номер перехода	$A_k ({}^4F_{5/2} - {}^4I_{1/2})$, сек $^{-1}$	
	Данные ⁽⁶⁾	наши данные
1	61	70
2	455	450
3	295	280
4	197	210
5	310	300

Следует заметить, что в литературе имеются работы (например, ⁽⁴⁾), в которых вероятность излучательного перехода ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{1/2}$ в силикатном стекле определялась из спектра поглощения, записанного при $T=300^\circ\text{K}$, в предположении, что вероятности переходов, связывающие отдельные штарковские компоненты уровней ${}^4F_{5/2}$ и ${}^4I_{1/2}$, одинаковы. В этом случае в формулу (1) входит множитель ${}^{5/2}$, представляющий собой отношение кратностей вырождения уровней ${}^4I_{1/2}$ и ${}^4F_{5/2}$. Для проверки погрешности, вносящейся в табл. 1, мы определили для того же самого стекла вероятность излучательного перехода ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{1/2}$ из спектра поглощения, полученного при комнатной температуре. Она оказалась равной 700 сек^{-1} , т. е. завышена на 15%.

Полученные экспериментальные данные позволяют определить вероятности всех излучательных переходов. Результаты приведены в табл. 1. Величина ошибки не превышает 10%. В табл. 2 приведены значения A для переходов с нижней компоненты уровня ${}^4F_{5/2}$ на штарковские компоненты основного состояния ${}^4I_{1/2}$ в кристалле граната. Они хорошо согласуются с соответствующими результатами, рассчитанными нами на основе экспериментальных данных работы ⁽⁵⁾.

В заключение авторы выражают благодарность Т. Т. Басиеву, Ю. К. Воронко за обсуждение экспериментальных методик и результатов работы и А. В. Чиколини за помощь в экспериментах.

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

Поступило
15 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. G. Deshazer, L. C. Komai, J. Opt. Soc. Am., v. 55, 940 (1965). ² E. Snitze., Proc. IEEE, v. 54, № 10, 1249 (1966). ³ И. М. Бужинский, Е. М. Дианов и др., ДАН, т. 194, № 4, 852 (1970). ⁴ P. H. Sarkies, J. N. Sandoe, S. Parke, J. Phys. D, Appl. Phys., v. 4, 1642 (1971). ⁵ T. Kushida, H. M. Marcos, J. E. Geusic, Phys. Rev., v. 167, 289 (1968). ⁶ R. K. Watts, J. Opt. Soc. Am., v. 61, № 1, 123 (1971).