

Т. Т. БАСИЕВ, Е. М. ДИАНОВ, академик А. М. ПРОХОРОВ,  
И. А. ЩЕРБАКОВ

### О КВАНТОВОМ ВЫХОДЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ $Nd^{3+}$ В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ И КРИСТАЛЛАХ $Y_3Al_5O_{12}$

Известно, что в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  при концентрациях активатора  $C$ , не превышающих 1 ат.%, когда отсутствует концентрационное тушение люминесценции, время жизни  $\tau$  возбужденного состояния  ${}^4F_{3/2} Nd^{3+}$  составляет  $250 \pm 10$  мксек. и не зависит от температуры  $T$  и  $C$  (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

Результаты работы (<sup>3</sup>) показывают, что в этом кристалле квантовый выход люминесценции  $\eta$  с уровня  ${}^4T_{3/2}$  близок к 1 и  $\tau = 250$  мксек. соответствует радиационному, т. е. вероятность внутрицентровой безызлучательной релаксации с уровня  ${}^4F_{3/2}$  на уровни основного мультиплета пренебрежимо мала. С увеличением концентрации  $Nd^{3+}$  в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$ , как и во многих других ионных кристаллах, наблюдается сокращение  $\tau$ , связанное с взаимодействием активных ионов и, кроме того,  $\tau$  начинает зависеть от  $T$  (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Характер этой зависимости определяется механизмами взаимодействия активных ионов.

Накопленные к настоящему времени экспериментальные факты о процессах дезактивации метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2} Nd^{3+}$  в силикатном стекле существенно отличны и сводятся к следующему:

- 1) величина абсолютного квантового выхода при  $C=2$  вес.% по измерениям различных авторов составляет 0,3–0,5 (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>);
- 2) распад возбужденного состояния не является экспоненциальным (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>);
- 3) при  $C=2$  вес.% время затухания люминесценции не зависит от  $T$  в области 20–720° К (<sup>10</sup>);
- 4) величина  $\eta$  не зависит от длины волны возбуждающего света (<sup>6-8</sup>)\*;
- 5) время затухания люминесценции начинает заметно сокращаться при  $C > 2$  вес.% (<sup>8</sup>, <sup>13</sup>).

Совокупность этих данных позволяет полагать, что низкое значение  $\eta$  в силикатном стекле связано с внутрицентровой безызлучательной релаксацией с метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2}$  на уровни основного мультиплета  ${}^4I$  и, следовательно, процессы дезактивации уровня  ${}^4F_{3/2} Nd^{3+}$  в стекле существенно отличаются от аналогичных процессов в кристаллах и, в частности, в кристалле  $Y_3Al_5O_{12}$ . Такое различие в характере дезактивации метастабильного уровня  $Nd^{3+}$  в стеклянных и кристаллических матрицах, на наш взгляд, вызывает удивление. Кроме того заметим, что факт неэкспоненциального затухания люминесценции в стекле сильно затрудняет количественные измерения и сравнения результатов, полученных различными авторами.

В настоящей работе проведены измерения кинетики распада возбужденного состояния  ${}^4F_{3/2} Nd^{3+}$  в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  ( $C=0,06$ ; 0,3 ат.%) и силикатных стеклах марки ЛГС-24 и ЛГС-28 ( $C=0,05$  и 2 вес.%). Выводы о величине  $\eta$  делаются на основе сопоставления результатов измере-

\* Такая зависимость была обнаружена в (<sup>11</sup>), однако измерения других авторов, а также более поздние измерения авторов (<sup>11</sup>) опровергли этот результат (<sup>12</sup>).

ния вероятностей переходов между уровнями основного мультиплета  ${}^4I$  и метастабильным уровнем  ${}^4F_{3/2}$  по спектрам поглощения и люминесценции (<sup>14</sup>) с измерениями кинетики распада возбужденного состояния.

Импульсное возбуждение люминесценции осуществлялось лазером перестраиваемой частоты на родамине 6G, который возбуждался второй гармоникой лазера на стекле с  $Nd^{3+}$ . Мощность излучения составляла  $10^6$  вт при длительности импульса  $5 \cdot 10^{-8}$  сек. Длина волны генерации могла плавно меняться в области 5600–6100 Å. Таким образом, возбуждение производилось в полосу поглощения, соответствующую переходу

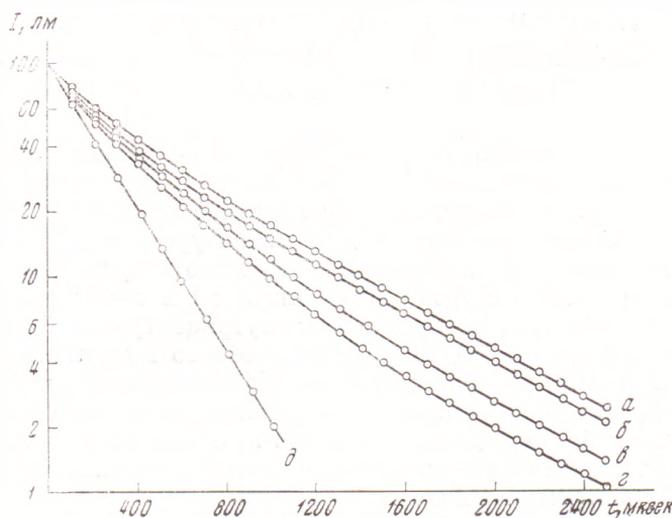


Рис. 1. Временные зависимости интенсивности люминесценции с метастабильного состояния  ${}^4F_{3/2}$   $Nd^{3+}$ .  $a, б$  — стекло ЛГС-24,  $в, г$  — стекло ЛГС-28,  $д$  —  $Y_3Al_5O_{12}$ ; концентрация  $Nd^{3+}$  0,05 вес.% ( $a, в$ ), 2 вес.% ( $б, г$ ), 0,06 ат.% ( $д$ )

${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{3/2}, {}^2G_{7/2}$ . Мощное возбуждение позволяло наблюдать дальние стадии процесса.

Линии люминесценции выделялись при помощи монохроматора МДР-2, приемником излучения служил ФЭУ-62, временные развертки сигнала люминесценции осуществлялись на осциллографе ORION-EMG 1546-тип 4401. Временное разрешение регистрирующей аппаратуры было не хуже  $10^{-6}$  сек.

Результаты измерений кинетики дезактивации метастабильного состояния  $Nd^{3+}$  представлены на рис. 1. Для кристалла  $Y_3Al_5O_{12} - Nd^{3+}$  распад строго экспоненциален с  $\tau = 255 \pm 5$  мксек. Во всех исследуемых стеклах экспоненциальное затухание имеет место только на конечных стадиях процесса с  $\tau = 750 \pm 70$  мксек. В образце марки ЛГС-24-0,05 экспоненциальный распад наблюдается при  $t > 1$  мсек; в ЛГС-28-2 — при  $t > 1,7$  мсек. Наши измерения показали, что сечения поглощения переходов активатора у обеих марок стекол одинаковые. Таким образом, различие в кинетике затухания в исследуемых образцах связано с тушением люминесценции.

Результаты сравнения непосредственно измеренных  $\tau_{изм}$  с  $\tau^*$ , полученными на основании измерений вероятностей переходов по спектрам поглощения и люминесценции (<sup>14</sup>), представлены в табл. 1. Видно, что наши данные подтверждают вывод (<sup>3</sup>) о том, что в гранате абсолютный квантовый выход люминесценции с метастабильного уровня  ${}^4F_{3/2}$   $Nd^{3+}$  близок к 1. В стекле ЛГС-24-0,05 с временем жизни, близким к  $\tau^*$ , высвечивается около 70% всех активных ионов. В образце ЛГС-28-2 доля таких ионов значительно снижается и составляет 25%. Изменения в кинетике дезак-

тивации, хотя и незначительные, при переходе от  $C=2\%$  к  $C=0,05\%$  связаны с взаимодействием активных ионов. Эти взаимодействия могут быть достаточно эффективными и при малых концентрациях активатора вследствие его неравномерного вхождения в стеклянную матрицу <sup>(15)</sup>.

Таблица 1

Матрица	$\Sigma A_{4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}}$ , сек <sup>-1</sup>	$\Sigma A_{4F_{3/2} \rightarrow 4I_j}$ , сек <sup>-1</sup>	$\tau^* = (\Sigma A_{4F_{3/2} \rightarrow 4I_j})^{-1}$ , мксек	$\tau_{изм}$ , мксек
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1310	4370	230±20	255±5
Стекло	610	1430	700±60	750±70

Примечание.  $j = 9/2, 11/2, 13/2$ .

Известно также, что стекло марки ЛГС-24 в меньшей степени склонно к ливкации, чем ЛГС-28 <sup>(12)</sup>. Это также говорит в пользу того, что низкий квантовый выход люминесценции с метастабильного уровня Nd<sup>3+</sup> в силикатных стеклах хотя бы отчасти связан с взаимодействием ионов активатора, которое приводит к безызлучательной гибели возбуждения.

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

Поступило  
28 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Каминский, П. В. Клевков и др., Письма ЖЭТФ, т. 16, 548 (1972).  
<sup>2</sup> И. В. Васильев, Г. М. Зверев и др., ЖЭТФ, т. 56, 122 (1969). <sup>3</sup> T. Kushida, H. M. Marcos, J. E. Guesic, Phys. Rev., v. 167, 289 (1968). <sup>4</sup> C. K. Asawa, M. Robinson, Phys. Rev., v. 141, 251 (1966). <sup>5</sup> Ю. К. Воронько, Т. Г. Мамедов и др., ЖЭТФ, т. 65, 1141 (1973). <sup>6</sup> L. G. Deshazer, L. G. Kotai, J. Opt. Soc. Am., v. 55, 940 (1965).  
<sup>7</sup> Е. М. Дианов, Б. В. Ершов и др., ДАН, т. 184, 321 (1969). <sup>8</sup> E. Snitzer, Appl. Opt., v. 5, № 10, 1487 (1966); Proc. IEEE, v. 54, 24 (1966). <sup>9</sup> Е. М. Дианов, Приборы и техн. эксп., т. 4, 169 (1969). <sup>10</sup> Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, v. 15, № 6, 800 (1970).  
<sup>11</sup> Н. М. Галактионова, В. Ф. Егорова и др., ДАН, т. 173, № 6, 1284 (1967).  
<sup>12</sup> Е. Ф. Егорова, В. С. Зубкова, А. А. Мак, Сборн. Спектроскопия кристаллов, «Наука», 1970, стр. 207; Л. А. Голубцов, В. Ф. Егорова и др., Сборн. Спектроскопия кристаллов, «Наука», 1973, стр. 234. <sup>13</sup> И. М. Бужинский, Е. М. Дианов и др., ДАН, т. 191, № 4, 852 (1970). <sup>14</sup> Е. М. Дианов, А. М. Прохоров и др., ДАН, т. 215, № 6 (1974).  
<sup>15</sup> Н. Б. Брачковская, Г. О. Карапетян и др., Оптика и спектроскопия, т. 29, 328 (1970); Е. М. Милуков, А. Л. Рейшахриг, М. Н. Толстой, Сборн. Спектроскопия кристаллов, «Наука», 1973, стр. 240.