

О ВЕЛИЧИНЕ НЕОДНОРОДНОГО УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ НЕОДИМА В СТЕКЛАХ

М. Н. Толстой

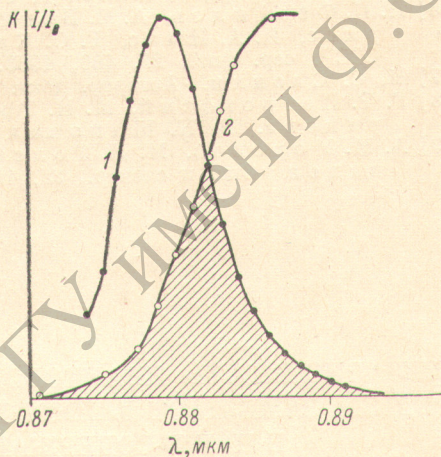
Вопрос о соотношении величин однородного и неоднородного уширения спектральных линий TR^{3+} в стеклах обсуждался во многих работах, связанных главным образом с использованием этих систем в качестве лазеров [1-7].

Как правило, большую ширину спектральных линий ионов TR^{3+} (десятки и сотни обратных сантиметров) принято связывать с явлением неоднородного уширения, которое состоит в том, что вариации окружения TR -иона, вызванные микрогетерогенностью стекла, приводят к различным величинам расщеплений термов активного иона и различным положениям центров тяжести излучательных уровней. В работах, указанных выше, заключения о характере уширения линий редкоземельного активатора (Nd) делаются на основании этих общих соображений или по косвенным признакам. Вместе с тем факт неоднородного уширения спектральных линий можно, как правило, зарегистрировать прямым образом, основываясь на следующем.

Известно, что величина перекрытия резонансных полос люминесценции и поглощения активного центра зависит от величины стоковского сдвига между максимумами полос и от температуры образца. Когда спектр уширен однородно, ширина области перекрытия резонансных полос при заданном стоковском сдвиге зависит только от температуры и стремится к нулю при понижении температуры до абсолютного нуля. При этом ширина самих полос резонансной люминесценции и поглощения не играет роли и может быть весьма большой при достаточном сдвиге конфигурационных кривых. Так называемая антистоксовская часть спектра возможна только при температуре заметно выше абсолютного нуля и составляет величины порядка kT . В отличие от этого при неоднородном уширении спектра перекрытие резонансных полос при абсолютном нуле должно сохраняться, так как эти полосы представляют собой суперпозицию многих элементарных контуров, в пределах каждого из которых происходят изменения, характерные для однородно уширенной линии.

Рассмотрим случай иона неодима в разупорядоченных системах типа стекол или кристаллов с широкими линиями. Как известно, все излучение неодима при низких температурах происходит с нижней из двух компонент уровня ${}^4F_{3/2}$ на подуровни мультиплета 4I_7 . Различие в положении терма ${}^4F_{3/2}$ в разных ионах неодима одинаково влияет на величину неоднородного уширения спектральных линий во всех полосах спектра люминесценции. В настоящей работе измерены перекрытия спектров поглощения и люминесценции в области 0.87 мкм (переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$) при $4.2^\circ K$ ($kT \approx 2.5 \text{ см}^{-1}$) и получены следующие значения полуширин перекрытия спектров в антистоксовской области: в $\text{LaNa}(\text{MoO}_4)_2\text{-Nd}$ [9] — 15 см^{-1} , во фторобериллатном стекле [8] — 35 см^{-1} , в стекле типа КГСС-3,5,7 — 80 см^{-1} (см. рисунок). Столь большие величины перекрытия, на порядок и более превосходящие kT , доказывают неоднородный характер уширения полос неодима в этих разупорядоченных матрицах.

Следует отметить, что при $4.2^\circ K$ в основах с широкими линиями спектра Nd, так же как и в упорядоченных кристаллах, стоковский сдвиг резонансной линии практически отсутствует (с точностью до 1 см^{-1}), а ширины резонансных линий излучения и поглощения совпадают. Это вполне естественно для редкоземельных ионов, имеющих экранированную $4f$ -оболочку, и говорит о пренебрежимо малой в данных условиях величине однородного уширения резонансных линий. Что касается силикатного стекла, то известно, что максимум коротковолновой полосы люминесценции 0.888 мкм сдвинут относительно длинноволнового максимума поглощения на 115 см^{-1} . Этот сдвиг, как следует из данных, приведенных выше, нельзя считать стоковским.



Спектр поглощения (1) и люминесценции (2) стекла типа КГСС в области перекрытия резонансных полос при $4.2^\circ K$.

Переход ${}^4F_{3/2} \leftrightarrow {}^4I_{9/2}$. Антистоксовская часть спектра заштрихована.

Полоса 0.888 мкм состоит из четырех неоднородно уширенных компонент расщепления $^4I_{9/2}$ и наблюдаемый максимум есть огибающая сложного контура.

Таким образом, измерения ширины спектра люминесценции неодима в антистоксовской области при 4.2° К показывают, что уширение резонансных полос следует считать целиком неоднородным. Описанный метод можно применить и к другим активированным люминесцирующим системам с широкими спектральными линиями для определения вклада неоднородного уширения в общую ширину спектральных полос.

Автор глубоко признателен П. П. Феофилову за полезные обсуждения и советы.

Литература

- [1] E. Snitzer. Appl. Opt., 5, 1487, 1966.
- [2] E. Snitzer. Proc. IEEE, 54, 1249, 1966.
- [3] Б. Л. Лившиц, А. Т. Турсунов. ЖЭТФ, 52, № 6, 1967.
- [4] Г. О. Карапетян, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, В. Н. Шаповалов. Ж. прикл. спектр., 7, 174, 1967.
- [5] Г. О. Карапетян, Я. Э. Карисс, С. Г. Лунтер, П. П. Феофилов. Ж. прикл. спектр., 1, 193, 1964.
- [6] П. П. Феофилов, А. М. Бонч-Бруевич, В. В. Варгин, Я. Э. Карисс, Я. А. Имас, Г. О. Карапетян, М. Н. Толстой. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 466, 1963.
- [7] М. С. Соскин. Автореф. докт. дисс., Киев, 1968.
- [8] Г. Т. Петровский, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, Г. А. Цурикова, В. Н. Шаповалов. Опт. и спектр., 21, 126, 1966.
- [9] А. М. Морозов, М. Н. Толстой, П. П. Феофилов, В. Н. Шаповалов. Опт. и спектр., 22, 414, 1967.

Поступило в Редакцию 23 мая 1969 г.

УДК 535.373.2

НЕЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА В Н- И D-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. Л. Ермолаев и Е. Б. Свешникова

В ряде ранних работ по люминесценции ионов редких земель (РЗ) [1] было показано, что спектр их излучения не зависит от длины волны возбуждающего света, т. е. излучение всегда осуществляется при переходах с резонансного возбужденного уровня. Позднее было установлено, что в безводных кристаллах (например, LaCl_3 и др.) [2, 3], активированных трехзарядными ионами РЗ, излучение может осуществляться также и с более высоких возбужденных уровней.

В жидких Н- и D-содержащих растворах при 293° К люминесцируют только некоторые трехвалентные ионы РЗ: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} . Люминесценция в Sm^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} в этих условиях осуществляется всегда только с резонансного уровня (резонансным уровнем называют один из электронных возбужденных уровней, энергетический интервал между которым и ближайшим ниже расположенным уровнем является наибольшим) $^4G_{5/2}$ (Sm^{3+}), 5D_4 (Tb^{3+}), $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}), $^6P_{1/2}$ (Gd^{3+}), $^4F_{3/2}$ (Dy^{3+}). В Eu^{3+} , кроме резонансного уровня 5D_0 , слабое излучение осуществляется также с уровня 5D_1 .

Однако до сих пор оставалось неясным, каким путем осуществляется размен энергии электронного возбуждения ионов РЗ на колебательную при возбуждении высоких электронных уровней. Возможен ли в РЗ быстрый безызлучательный переход с высоких возбужденных электронных уровней прямо на основной невозбужденный уровень или в них, так же как в многоатомных молекулах, сначала осуществляется быстрая каскадная конверсия с высоких возбужденных уровней на резонансный и лишь с резонансного уровня осуществляются процессы излучения и полной деградации электронной энергии (размен всего кванта электронной энергии на колебательную). Другими словами, зависит или нет квантовый выход люминесценции ионов РЗ от частоты поглощаемого света в жидких Н- и D-содержащих растворителях.

Наиболее прямым методом решения вопроса о путях деградации электронной энергии является сопоставление их спектров возбуждения со спектрами поглощения в тех же условиях. Этот метод и был использован в нашей работе. Измерения истинных спектров возбуждения Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Eu^{3+} тетраakis бензоилацетоната