

согласовать, если предположить, что чисто электронные переходы разных молекул одного и того же последовательного соединения имеют разные значения независимо от окружающих молекул растворителя, разброс которых составляет порядка 200 см^{-1} .

Это различие в значениях вибронного перехода² отдельных или групп молекул возникает, вероятно, в результате специфического механизма взаимодействия молекул с квантом света, а также внутримолекулярных взаимодействий, и может быть охарактеризовано для всего ансамбля молекул, участвующих в процессах поглощения и излучения, в виде неопределенности вибронной энергии, введенной Непорентом в [6] для описания внутримолекулярных релаксаций.

4. Сравнение обнаруженной для паров антрацена частотной зоны 200 см^{-1} , где сохраняется квазилинейчатая структура и с уменьшением частоты возбуждающего света от ν_{00} и $\nu_{02} - Q$ происходит сдвиг квазилинейчатого спектра на величину интервала между крайними линиями мультиплетов в квазилинейчатых спектрах люминесценции замороженных кристаллических растворов антрацена и других ароматических соединений [4, 7, 8], показывает их практическое совпадение. Кроме того, при лазерном возбуждении спектров в стеклообразных растворителях, где отсутствует эффект Шпольского, Персонов с сотрудниками [9] обнаружил линейчатую структуру в широких размытых полосах люминесценции молекул ароматических соединений при температуре жидкого гелия. И здесь ширина расщепляемых полос люминесценции составляет около 200 см^{-1} . Наши результаты показывают, что спектры молекул, свободных от воздействия растворителя, также обнаруживают свойства, тесно коррелирующие со свойствами спектров замороженных растворов. Это позволяет предположить, что во всех случаях квазилинейчатая структура спектров флуоресценции ароматических соединений появляется как результат проявления определенных свойств одиночных, изолированных друг от друга молекул, изучение которых в газовой фазе заслуживает более пристального внимания.³

Литература

- [1] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук, Ю. С. Нагулин. *Опт. и спектр.*, 36, 90, 1974.
- [2] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук. *Опт. и спектр.*, 34, 1028, 1973.
- [3] С. О. Мирумянц, Е. А. Вандюков, Ю. С. Демчук. XI Конгресс ЕКМС. Тез. докл., Таллин. 1973.
- [4] Г. В. Свищев. *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 27, 696, 1963.
- [5] Э. В. Шпольский, Л. А. Климова. *Опт. и спектр.*, 7, 852, 1959.
- [6] Б. С. Непорент. *Опт. и спектр.*, 32, 670, 1972.
- [7] Э. В. Шпольский. *Усп. физ. наук*, 80, 255, 1963.
- [8] Т. Н. Болотникова, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Л. Ф. Уткина. *Опт. и спектр.*, 21, 4, 1966.
- [9] Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская. *Письма в ЖЭТФ*, 15, 609, 1972; XI Конгресс ЕКМС. Тез. докл., Таллин, 1973.
- [10] Т. Н. Болотникова, Ф. И. Гуров, Г. Н. Нерсесова. *Опт. и спектр.*, 32, 531, 1972.

Поступило в Редакцию 27 августа 1973 г.

УДК 535.37 : 548.0

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $Y_3Al_5O_{12}$

Н. С. Роозе и Н. А. Анисимов

В последние годы резко возрос интерес к ионным кристаллам, которые могут быть использованы в качестве рабочих сред в лазерных устройствах [1]. Одним из таких кристаллов является $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ) с редкоземельным активатором TR^{3+} . Самой распространенной и изученной является система ИАГ-Nd [2]. Основная масса работ по этим системам посвящена спектроскопическим исследованиям в инфракрасной и видимой области, где осуществляются электронные переходы в активаторах TR^{3+} . Относительно мало изучены оптические свойства основного вещества.

² Подробно материалы о квазилинейчатом спектре и его сдвиге при изменении частоты возбуждения, а также об исследовании структуры электронного O—O-перехода будут изложены в другой нашей работе.

³ К такому же выводу пришла в [10] Болотникова с сотрудниками при изучении концентрационной зависимости квазилинейчатых спектров замороженных н.-парафиновых растворов.

Нами измерены спектры поглощения, излучения и возбуждения люминесценции в спектральной области $2.2 < h\nu < 11$ эв номинально чистых монокристаллов ИАГ, выраженных методом Чохральского.

На рис. 1 представлен спектр поглощения 1 самого чистого из имеющихся в нашем распоряжении кристаллов. Резкий рост коэффициента поглощения наблюдается в районе 6.3–6.4 эв и связан с электронными переходами в основном веществе (край фундаментального поглощения). У всех измеренных нами кристаллов имеется добавочный максимум при 5.45 эв ($44\,000\text{ см}^{-1}$), который замечался и в работе [3]. Для выяснения его происхождения кристалл возбуждался ультрафиолетовым светом в этой полосе. Наблюдалась довольно интенсивная люминесценция, спектр которой (кривая 3 на рис. 1) имеет много линий в области 390–570 нм ($25\,600\div 17\,500\text{ см}^{-1}$). Спектр возбуждения этой люминесценции (кривая 2 на рис. 1) совпадает с полосой поглощения при 5.45 эв. Такой же спектр излучения получен раньше при возбуждении рентгеновскими лучами [4] и электронным пучком [5] на ИАГ-Nd. Авторы приписывают

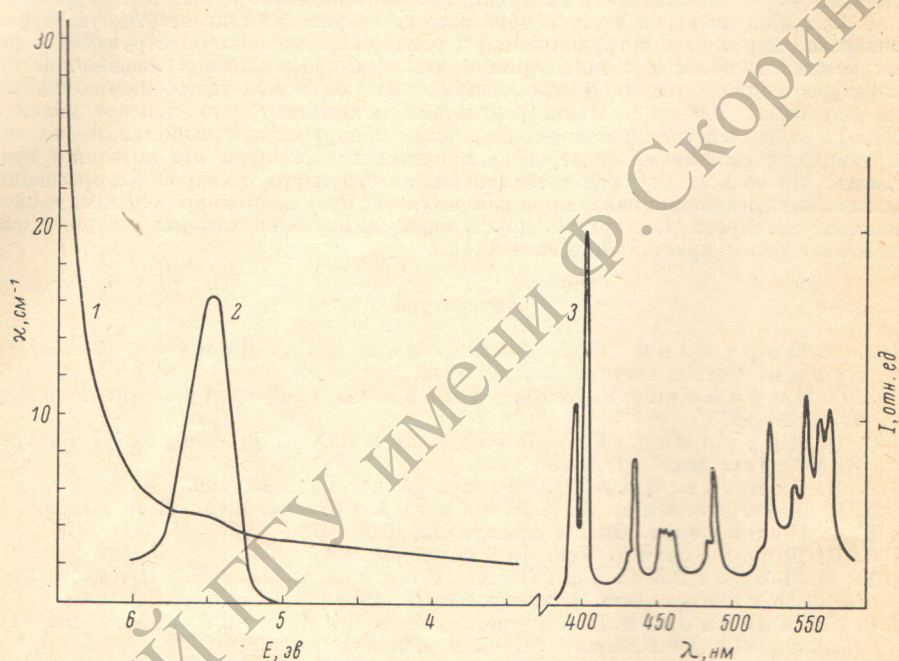


Рис. 1. Спектр поглощения ИАГ (1), спектр возбуждения люминесценции Nd^{3+} (2) и спектр люминесценции Nd^{3+} (3).

это излучение переходам с высоких уровней f -оболочки активатора Nd^{3+} , которое при фотовозбуждении отсутствует. Наши измерения показывают, что видимое излучение Nd^{3+} наблюдается и при фотовозбуждении в полосе поглощения при 5.45 эв. Эта полоса очень интенсивна и наблюдается уже при очень незначительных концентрациях неодима. Ввиду значительной ширины этой полосы (0.35 эв) ее можно связать с разрешенным электронно-колебательным переходом на уровень конфигурации $4f^{25}d^1$ в ионе Nd^{3+} .

Если при комнатной температуре возбуждать ИАГ ультрафиолетовым светом с $h\nu > 6.3$ эв, то появляется полоса излучения с максимумом $\lambda = 315\text{ нм}$ (кривая 3 на рис. 2). Начало спектра возбуждения этой полосы (кривая 1 на рис. 2) совпадает с краем фундаментального поглощения ИАГ. Такая же полоса наблюдалась и при возбуждении рентгеновскими лучами [4] и электронным пучком [5]. Природа этого свечения пока в литературе не обсуждалась.

В целом ряде веществ с кислородо-содержащими анионами наблюдается собственное свечение. Свечение вольфраматов, ниобатов и ванадатов описано в работах [6, 7]. Предполагается, что эти свечения связаны с электронными переходами в комплексных анионах WO_4^{2-} , NbO_4^{3-} и VO_4^{3-} . Условия возникновения люминесценции в этих соединениях рассмотрены в работе [7] на основе теории концентрационного тушения люминесценции, предложенной Декстером и Шульманом [8]. По мнению этих авторов, отсутствие люминесценции комплексных анионов обусловлено концентрационным тушением, если, конечно, нет более тривиального теплового тушения. Для возникновения излучения анионных комплексов, концентрация которых равна 100%, вероятность передачи энергии между ними должна быть мала. Вероятность передачи энергии, как при мультиполь-мультипольном, так и обменном взаимодействии определяется наряду с прочими факторами степенью перекрытия полос поглощения и излучения, т. е. стоксовыми потерями. Излучение возможно при больших стоксовых потерях.

Самые низкоэнергетические электронные возбуждения в соединениях с комплексными анионами связаны, по-видимому, с возбужденным состоянием аниона. Эти возбужденные состояния локализованы и должны давать структуру в спектре поглощения и в спектре возбуждения люминесценции непосредственно за краем фундаментального поглощения. У соединений без комплексных анионов такой структуры нет.

В ИАГ комплексными анионами служат ионы AlO_4^{5-} [3], внутримолекулярные колебания которых дают широкое поглощение в области $620\text{--}860\text{ см}^{-1}$ [3]. В этих комплексах расстояния между ионами Al^{3+} и O^{2-} имеют наименьшее значение $1.76\text{ \AA}$ [10]. Можно предполагать, что самые низкоэнергетические переходы в ИАГ связаны с возбужденными состояниями этого комплекса. В спектрах возбуждения (1 и особенно 2 на рис. 2) в районе $6.7 < h\nu < 8$ эв видна структура, которая может служить доводом существования вышеупомянутых локализованных электронных переходов. В области $h\nu > 8$ эв начинаются межзонные переходы с образованием свободных электронно-дырочных пар и выход люминесценции резко уменьшается. Можно предположить, что излучение с $\lambda = 315\text{ нм}$ в чистых монокристаллах ИАГ принадлежит анионным комплексам AlO_4^{5-} . Наблюдаемая люминесценция имеет большие стоковые потери (2.5 эв),

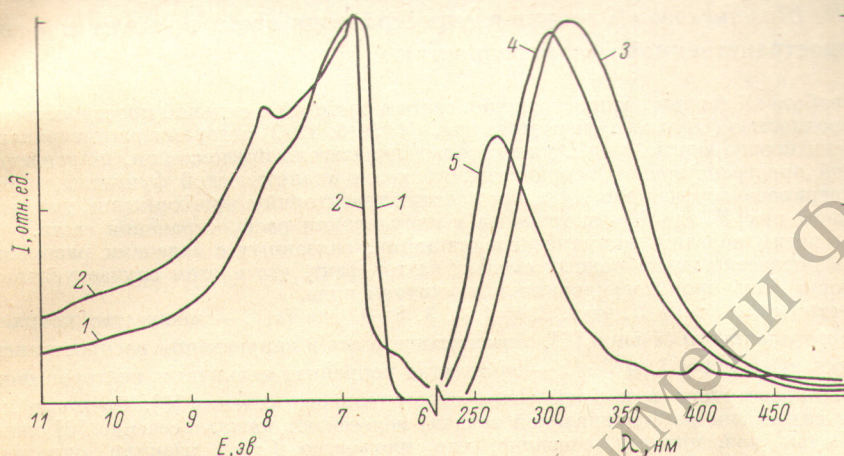


Рис. 2. Спектры возбуждения собственной люминесценции ИАГ при $T = 300$ (1) и 77° K (2); спектры собственной люминесценции ИАГ при $T = 300$ (3), 180 (4) и 77° K (5).

что хорошо согласуется с требованием малости взаимодействия между отдельными комплексами.

С понижением температуры полоса излучения сдвигается (3, 4 и 5 на рис. 2) и при $T = 77^\circ\text{ K}$ ее максимум лежит при 265 нм. Падает и интенсивность этой полосы. Одной причиной падения интенсивности может служить передача энергии возбуждения имеющимся в этом кристалле примесным центрам Nd^{3+} . Об этой передаче свидетельствует максимум в спектре излучения (5 на рис. 2) при 400 нм, который принадлежит свечению неодима. Пока остается неясным аномально большой температурный сдвиг (0.74 эв) полосы люминесценции.

Литература

- [1] Ю. К. Воронько, В. В. Осико, А. М. Прохоров, И. А. Щербаков. Тр. ФИАН, 60, 3, 1972.
- [2] Ta-Lin Hsu. Appl. Opt., 11, 1287, 1972.
- [3] G. A. Slack, D. W. Oliver, R. M. Chorenko, S. Roberts. Phys. Rev., 177, 1308, 1969.
- [4] Ю. К. Воронько, Б. И. Денкер, В. В. Осико, А. М. Прохоров, М. И. Тимошечкин. ДАН СССР, 188, 1258, 1969.
- [5] Ю. К. Воронько, Э. Н. Ноллэ, В. В. Осико, М. И. Тимошечкин. Письма в ЖЭТФ, 13, 125, 1971.
- [6] G. Blasse, A. Bril. Philips tech. Rev., 31, 304, 1970.
- [7] G. Blasse, A. Bril. J. Electrochem. Soc., 115, 1067, 1968.
- [8] D. L. Dexter, J. H. Schulman. J. Chem. Phys., 22, 106, 3, 1954.
- [9] M. J. Weber. J. Chem. Phys., 55, 2032, 1971.
- [10] F. Euler, J. A. Bruce. Acta Cryst., 19, 971, 1965.

Поступило в Редакцию 3 августа 1973 г.