

УДК 535.2

ФИЗИКА

Е. М. ДИАНОВ, А. Я. КАРАСИК, В. Б. НЕУСТРУЕВ,
академик А. М. ПРОХОРОВ, И. А. ЩЕРБАКОВ

**ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
С МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ${}^4F_{7/2}\text{Nd}^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$**

Ион Nd^{3+} является наиболее распространенным активатором активных сред твердотельных лазеров, однако результаты измерений различных авторов таких его важных характеристик, как квантовый выход люминесценции с метастабильного состояния η и сечения генерационного перехода σ_p , противоречивы. Подтверждением этого служат имеющиеся в литературе данные для признанного лидера среди указанного класса материалов — кристалла $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Nd}^{3+}$ (¹⁻⁹), приведенные в табл. 1. Анализ этих результатов, а также результатов (¹⁰⁻¹²) показывает, что известные механизмы безызлучательных релаксаций в нашем конкретном случае не эффективны и не могут приводить к падению квантового выхода, т. е. напрашивается вывод, что величина η с метастабильного состояния Nd^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ должна быть близка к 1. Однако необходимо подчеркнуть, что все приведенные результаты получены косвенным путем. Исключение составляет работа (⁸), в которой на одних и тех же образцах использованных ранее в (³), выполнены косвенные и прямые измерения η , который оказался значительно меньше 1 (см. табл. 1). Из изложенного выше следует, что правильное определение σ_p и η для кристалла $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Nd}^{3+}$ имеет не только утилитарное значение, но и должно ответить на вопрос о справедливости существующих представлений о механизмах безызлучательных релаксаций.

Таблица 1

Источник	σ_p , 10^{-19} см ²	η	τ_0 , мксек	Источник	σ_p , 10^{-19} см ²	η	τ_0 , мксек
(^{1, 2})	2,7	0,47	490	(⁶)	—	~1	—
(³)	8,8	~1	230	(⁷)	8,8	—	—
(⁴)	—	~1	255±5	(⁸)	4,6	0,56	411
(⁵)	5,6	0,64	360	Наши данные	7,7±0,6	~1	255±5

Примечания. 1) Методика измерения σ_p в (⁷) требовала знания величины η , которая была взята из (³). Таким образом, результаты этих работ нельзя считать независимыми и подтверждающими друг друга. 2) В работе (⁶) указано, что квантовый выход не может быть меньше, чем 0,8, но наиболее вероятная его величина 0,98. 3) Работа (⁸) является единственной, в которой измерения η выполнены прямым путем. Точность измерения составляла 20%.

В настоящей работе нами проведены прямые измерения η с метастабильного состояния ${}^4F_{7/2}$ иона Nd^{3+} в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ методом интегрирующей сферы, описанным в (¹³). Схема эксперимента приведена на рис. 1. Принципиальное отличие метода от обычных схем с интегрирующей сферой состоит в том, что при измерениях не требуется разделения непоглощенной части возбуждающего излучения и излучения люминесценции, что весьма существенно, особенно при резонансном возбуждении. Определение η основано на измерении разбаланса между интенсивностью возбуждающего излучения I_0 и суммарной интенсивностью трех световых потоков:

прошедшего через образец света PI_0 , отраженного от образца RI_0 и люминесценции I_n , интенсивность которой при стационарном возбуждении по определению

$$I_n = (1 - P - R) I_0 \eta. \quad (1)$$

Величина разбаланса σ_n определяется как отношение двух непосредственно измеряемых величин: $\sigma_n = \alpha_1 / \alpha_0$

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= k [I_0 P S_R T + I_0 R S_R T + I_0 (1 - P - R) S_L \eta], \\ \alpha_0 &= k I_0 S_R T, \end{aligned} \quad (2)$$

где k — коэффициент пропорциональности, включающий в себя потери света в фотометрической сфере и коэффициенты преобразования в приемном тракте*; S_R и S_L — чувствительность фотоприемника к возбуждающему излучению и люминесценции соответственно; $T = 0,99$ — коэффициент диффузионного отражения экрана $\mathcal{E}$ (рис. 1), преграждающего прямой световой поток на приемник. Величина α_1 — это сигнал с фотоприемника при введенном образце O в сфокусированный световой поток возбуждающего света, α_0 — сигнал с фотоприемника при выведенном из светового потока образце (рис. 1). Между образцом и фотоприемником устанавливается диффузно отражающий экран $\mathcal{E}$, который рассеивает прошедший через образец свет при измерении α_1 и возбуждающий свет при измерении α_0 . Из (2) следует, что**

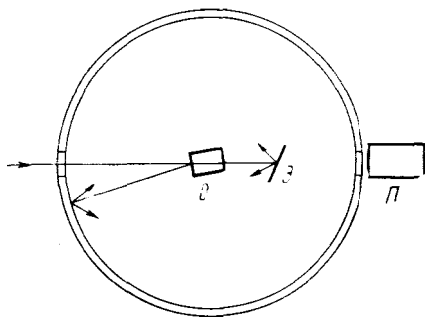


Рис. 1. Схема интегрирующей сферы: O — образец, $\mathcal{E}$ — отражающий экран, Π — приемник

$$\eta = T \frac{S_R}{S_L} \frac{\sigma_n - P - R}{1 - P - R}. \quad (3)$$

Коэффициент пропускания определяется при выведенном из светового пучка диффузно отражающем экране $\mathcal{E}$. Поправка на отражение R вычисляется как

$$R = r \left[1 + \frac{P^2}{(1-r)^2} \right] \quad r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (4)$$

где r — коэффициент зеркального отражения, n — показатель преломления образца на длине волны возбуждающего света.

Необходимо заметить, что если приемник излучения неселективен в области спектра люминесценции и возбуждающего света, $S_R = S_L$, а квантовый выход близок к 1, то изложенная методика является балансной ($\alpha_1 \approx \alpha_0$) и обеспечивает точность определения $\eta \sim 1\%$; при этом не требуется детального знания спектра люминесценции. Высокая точность обеспечивается тем, что при выполнении названных условий $\sigma_n \approx 1$ и ошибка в определении P и R становится мало существенной (см. выражение (3) в (13)).

* Выражение (2) соответствует случаю, когда френелевское отражение от образца не выводится из сферы. Иногда бывает целесообразным вывести френелевское отражение из сферы, в таких случаях величина R в числителе (3) опускается.

** Появление параметра T в (2) и (3) связано с тем, что на экране световой поток претерпевает дополнительные потери по сравнению с потоком люминесценции, который рассеивается по всем направлениям.

Возможен также динамический вариант этого метода, когда осуществляется сканирование возбуждающего света. При сканировании по полосе поглощения измеряемого образца и если квантовый выход отличен от единицы, будет наблюдаться уменьшение сигнала с приемника излучения. Величина отклонения связана с безызлучательными потерями возбуждения с метастабильного состояния.

Таблица 2

$\lambda, \text{\AA}$	η	
	а	б
8910	0,96	1,05
8855	0,98	1,02
8755	0,99	1,02
8690	0,96	0,96

Примечание. а — отражение выведено из сферы, б — отражение оставлено в сфере, λ — длина волны возбуждения.

Описанная выше идеальная ситуация ($\alpha_1 \approx \alpha_0$) была реализована при измерении квантового выхода в кристаллах рубина (¹³). В нашем случае положение несколько сложнее. Спектр люминесценции Nd^{3+} состоит из четырех полос, соответствующих переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2I_{9/2}$ (0,88 мкм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1,06 мкм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1,35 мкм), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1,8 мкм). В полосе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ высвечивается менее 1% полной энергии люминесценции. В полосах ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ высвечивается 0,30; 0,56 и 0,14 от полного количества высвечивающихся квантов соответственно. Используемый нами приемник ФЭУ-28 существенно селективен в

интересующей нас области спектра. Поэтому мы определяли среднюю чувствительность приемника, приведенную к полному спектру люминесценции:

$$S_L \neq \int S(\lambda) L(\lambda) d\lambda / \int L(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

где $S(\lambda)$ — спектральное распределение квантовой чувствительности ФЭУ-28, $L(\lambda)$ — квантовое распределение спектра излучения образца.

Относительная ошибка в определении $S(\lambda)$ составляла 1%. $L(\lambda)$ определяли аналогично (⁴), причем результаты настоящей работы совпали с (⁴); точность определения $L(\lambda)$ не хуже 5%. Для монохроматизации возбуждающего излучения применяли светосильный монохроматор МДР-2. При измерении η использовали как статический, так и динамический варианты методики. Диаметр сферы, все внутренние части которой были покрыты окисью магния, составлял 26 см. Анализ описанной методики применительно к нашему случаю показал, что ошибка в измерении η определяется точностью определения $L(\lambda)$ (5%).

Квантовый выход измеряли на образцах диаметром 7 мм и длиной 10, 25 и 40 мм. Концентрация активатора составляла 0,5 ат.%. Результаты представлены в табл. 2. Измерения проводили как при оставлении отраженного света в сфере, так и при его выведении. Возбуждение осуществлялось в различные области резонансной полосы поглощения. Величина η с точностью 5% оказывается равной 1. Следует отметить, что в нашем конкретном случае значительная реабсорбция люминесценции и использование селективного приемника типа ФЭУ-28 может привести к занижению измеряемых значений η . Это занижение связано с тем, что реальный вклад полосы излучения 0,85 мкм (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2I_{9/2}$), к которому наиболее чувствителен приемник, будет меньше рассчитанного по формуле (8) и соответственно реальная чувствительность S_L окажется также меньше, чем используемая при вычислении η по (3). Такой эффект мы наблюдали на образце длиной 40 мм и в меньшей степени на образце длиной 25 мм при возбуждении в максимумы полос поглощения. При отстройке от этих максимумов значения η приближались к 1. Таким образом, эффект реабсорбции не сказывался на результатах, приведенных в табл. 2.

Коснемся возможных причин, которые привели к различию результатов наших измерений и прямых измерений (⁸) ($\eta=0,56$). Авторы (⁸) использовали метод сравнения интенсивности люминесценции кристалла $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, непосредственно установленного перед входной щелью монохро-

матора, с интенсивностью излучения эталонной лампы. В ⁽⁸⁾ подробно изложена методика измерений, однако нет упоминаний об учете пространственной индикатрисы излучения образца. При возбуждении люминесценции в кристаллической пластинке с большим показателем преломления индикатриса излучения должна быть неоднородной даже при изотропном излучении внутри кристалла. Методика эксперимента, используемая авторами ⁽⁸⁾ без учета индикатрисы излучения, по-видимому, должна приводить к ошибкам в измерении η . Это критическое замечание усиливается также тем, что в более ранних исследованиях того же образца получено значение $\eta=1$ ⁽³⁾. Необходимо также заметить, что утверждение авторов ⁽⁸⁾ со ссылкой на свою неопубликованную работу о том, что при малых концентрациях Nd^{3+} измеряемое время жизни возбужденного состояния возрастает до 411 мксек., является, по-видимому, ошибочным. Различными авторами (см., например, ^(4, 12) и ссылки в них) показано, что при понижении концентрации Nd^{3+} менее 1 ат. % время жизни возбужденного состояния не увеличивается и составляет ~ 250 мксек.

Таким образом, результаты прямых измерений η , выполненных в настоящей работе, а также результаты работы ⁽⁴⁾ показывают, что в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ квантовый выход $\eta=1$ (точность определения 5%) и подтверждают, что радиационная продолжительность жизни возбужденного состояния $^4F_{3/2} \text{Nd}^{3+}$ $\tau_0=255\pm 5$ мксек.; $\sigma_p=(7,7\pm 0,6) \cdot 10^{-13}$ см², что полностью согласуется с существующими представлениями о механизмах безызлучательных релаксаций.

В заключение заметим, что незначительное отличие значения σ_p от результатов ^(3, 7) связано с тем, что в ^(3, 7) использована величина $\tau_0=230$ мксек., тогда как измерения продолжительности жизни при малых концентрациях показывают, что $\tau_0=255\pm 5$ мксек ^(4, 12).

Авторы выражают благодарность Т. Т. Басиеву, А. А. Каминскому и В. В. Осико за обсуждение результатов работы.

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

Поступило
18 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. K. Neeland, V. Evtuhov, Phys. Rev., v. 156, 244 (1967). ² J. K. Neeland, V. Evtuhov, ibid., v. 164, 878 (1967). ³ T. Kushida, H. M. Marcos, J. E. Geusic, ibid., v. 167, 289 (1968). ⁴ Е. М. Дианов, А. М. Прохоров и др., ДАН, т. 215, 1341 (1974); Т. Т. Басиев, Е. М. Дианов и др., ДАН, т. 216, 297 (1974). ⁵ R. V. Altes, R. A. Buchanan, et al., J. Appl. Phys., v. 42, 3043 (1971). ⁶ P. F. Liao, H. P. Weber, ibid., v. 45, 2931 (1974). ⁷ M. Birnbaum, J. A. Gelbwachs, ibid., v. 43, 2355 (1972). ⁸ S. Singh, R. G. Smith, L. G. Van Uitert, Phys. Rev., B, v. 10, 2566 (1974). ⁹ T. Kushida, J. E. Geusic, Phys. Rev. Lett., v. 21, 1172 (1968). ¹⁰ R. A. Brandewie, C. L. Telk, J. Opt. Soc. Am., v. 57, 1221 (1967); А. А. Зленко, А. М. Прохоров и др., ЖЭТФ, т. 59, 785 (1970). ¹¹ Yu K. Voronko, A. A. Sobol, Phys. Stat. Sol., av. 27, № 1, 257 (1975); № 2 (1975). ¹² А. А. Каминский, Докторская диссертация, Ин-т кристаллографии АН СССР, М., 1974. ¹³ З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неуструев, В сб.: Рубин и сапфир, М., «Наука», 1974, стр. 130.