

УДК 539.1

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ С УРОВНЯ ${}^2P_{3/2}$ ИОНА Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $YLiF_4$

В. П. Данилов, А. М. Прохоров, М. И. Студеникин, Д. Шмид¹,
Л. О. Шван¹, Б. Шпингер¹

Исследованы процессы концентрационного тушения люминесценции с уровня ${}^2P_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $YLiF_4$ в интервале концентраций активатора 0.5 – 15%. Определены макропараметры переноса энергии и микропараметры донор-акцепторного и донор-донорного взаимодействия C_{DA} и C_{DD} при безызлучательной релаксации возбуждения с уровня ${}^2P_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $YLiF_4$.

Кристаллы $YLiF_4$, легированные трехвалентными ионами эрбия Er^{3+} ($Er:YLF$), широко используются в качестве активных сред твердотельных лазеров [1 – 3]. Спектроскопические и лазерные характеристики кристаллов $Er:YLF$ интенсивно изучаются, поскольку именно этот материал считается одним из наиболее перспективных для создания компактных ап-конверсионных лазеров, излучающих в сине-зеленой области спектра [2, 3]. Перспективной сферой применения таких лазеров является оптическая запись информации; при этом дифракционные ограничения требуют продвижения длины волны лазеров в коротковолновую область спектра. Суммирование энергии возбуждения благодаря внутрицентровым ступенчатым многофотонным переходам и кооперативным процессам безызлучательного переноса энергии может привести к формированию инверсной населенности на высокоэнергетических уровнях активатора, что открывает возможности создания твердотельных ап-конверсионных УФ лазеров. В связи с этим

¹Дюссельдорфский университет, ФРГ.

представляет несомненный интерес изучение спектроскопических характеристик высокоэнергетических уровней ионов Er^{3+} и других редкоземельных ионов в лазерных материалах.

В настоящей работе исследованы характеристики ${}^2P_{3/2}$ -люминесценции ($\lambda = 319.5$ нм) ионов Er^{3+} в YLF , определены микро- и макропараметры безызлучательного переноса энергии с уровня ${}^2P_{3/2}$, исследована их зависимость от концентрации активатора в интервале 0.5 – 15 ат. %.

Спектрально-кинетические характеристики люминесценции исследовались на установке, состоящей из двойного монохроматора (SPEX-1404) и фотоумножителя, соединенного через предусилитель с цифровым осциллографом (TDS-210). Образцы кристаллов YLF с различной концентрацией ионов эрбия были выращены методом Чохральского и представляли собой полированные пластины толщиной 2 мм и площадью ≈ 1 см². Для оптического возбуждения кристаллов использовался эксимерный $XeCl$ лазер ($\lambda = 308$ нм), работающий в импульсно-периодическом режиме (энергия импульса $E = 20$ мДж, длительность импульса $\tau \approx 15$ нс). Для улучшения отношения сигнал-шум производилось усреднение наблюдаемых сигналов люминесценции с числом накоплений $N \approx 1000$. Измерения проводились при комнатной температуре.

Время жизни уровня ${}^2P_{3/2}$ изолированного иона Er^{3+} было измерено в кристалле с небольшой концентрацией активатора ($C = 0.2$ ат. %) и составило 215 ± 5 мкс, что согласуется с результатами ранее проведенных измерений [4]. В отличие от слабоконцентрированного образца, кинетика затухания ${}^2P_{3/2}$ -люминесценции при концентрациях активатора более 0.5% носит неэкспоненциальный характер и имеет заметную тенденцию к сокращению времени жизни до ≈ 0.6 мкс при концентрации ионов Er^{3+} $C = 15$ ат. %.

При описании процессов концентрационного тушения люминесценции мы использовали общепринятую теорию безызлучательной релаксации возбуждения при парном взаимодействии между возбужденным ионом донора и ионом акцептора в предположении хаотичного распределения ионов активатора по кристаллу и постоянства мультипольности взаимодействия между ионами при всех расстояниях между ними [5 – 9]. Общий вид кривой безызлучательного распада возбуждения (функцию передачи энергии) можно представить в следующем виде:

$$P(t) = \ln(J_0/J) - t/t_0, \quad (1)$$

где t_0 – радиационное время жизни.

Хаотическое распределение акцепторов по кристаллу приводит к тому, что кинетика люминесценции доноров приобретает сложный многостадийный характер. Для стадии упорядоченного статического распада (передача энергии на акцепторы, расположенные в непосредственной близости от доноров) $P(t) = W_0 t$, где

$$W_0 = C_A C_{DA} \sum_i R_i^{-6}, \quad (2)$$

C_A – относительная концентрация акцепторов, R – расстояние между донором и акцептором, C_{DA} – микропараметр донор-акцепторного взаимодействия.

Второй участок в кинетике соответствует неупорядоченному статическому распаду (ферстеровский распад) и имеет вид $\exp(-Q(t))$, где $W(t) = \gamma t^{3/S}$, S – степень мультипольности ($= 6, 8, 10, \dots$). Для диполь-дипольного взаимодействия ($S = 6$) $Q(t) = \gamma t^{1/2}$. Показатель экспоненты ферстеровского распада равен:

$$\gamma = (4/3)\pi^{3/2} N_A (C_{DA})^{1/2}. \quad (3)$$

Третий участок обычно связывают с миграцией возбуждения по донорам до акцептора. На этом участке $P(t) = wt$. Константа скорости миграционно-ограниченной релаксации w при диполь-дипольном взаимодействии донор-донор и донор-акцептор равна для прыжковой модели ($C_{DD} \gg C_{DA}$):

$$w = (2\pi/3)^{5/2} \pi N_A N_D (C_{DA} C_{DD})^{1/2} \quad (4)$$

и для диффузионной модели ($C_{DD} \ll C_{DA}$):

$$w = (16\pi^2/3)(1/2)^{3/4} N_A N_D (C_{DA})^{1/4} (C_{DD})^{3/4}, \quad (5)$$

где N_A и N_D – концентрации акцепторов и доноров соответственно.

В результате проведенных измерений нами были получены экспериментальные зависимости кинетики затухания ${}^2P_{3/2}$ -люминесценции ($\lambda = 319.5 \text{ нм}$) для различных концентраций ионов Er^{3+} (0.2, 0.5, 1, 2, 5, и 15%). На первом этапе компьютерной обработки данных из экспериментальных кривых выделялась часть, соответствующая неупорядоченному статическому распаду и миграционному участку. Из выделенной таким образом части, которой соответствует функция $P(t) = \gamma t^{1/2} + wt$, методом наименьших квадратов были определены параметры ферстеровского распада γ и параметры миграции w для образцов с концентрацией ионов Er^{3+} от 0.5% до 5%. В указанном интервале концентраций экспериментальные кривые $P(t)$ содержат четко выраженный компонент $\gamma t^{1/2}$,

что позволяет сделать вывод о диполь-дипольном типе ион-ионного взаимодействия. Этот вывод подтверждает и наклон участка ферстеровского распада, построенного в координатах $\ln(P) - \ln(t)$. Микропараметр донор-акцепторного взаимодействия C_{DA} определялся из макропараметров γ и W_0 по формулам (2) и (3), при этом значения C_{DA} , определенные из участков упорядоченного и неупорядоченного распада практически совпали. Более точная компьютерная подгонка параметров ион-ионного взаимодействия выполнялась методом суммирования взаимодействий между ионами с учетом их расположения в узлах кристаллической решетки с помощью формулы Голубова-Конобеева [8]:

$$P(t) = - \sum_i \ln [1 - C_A - C_A \exp(-W_{DA}^i t)], \quad (6)$$

где $W_{DA}^i = C_{DA}/R_i^S$, $S = 6, 8, 10$ для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий соответственно. Расчетные кривые с параметром $S = 6$ хорошо описывают экспериментальные кинетики в интервале концентраций ионов Er^{3+} $C = 0.5\% - 5\%$. На рис. 1 представлены экспериментальная кривая для образца с концентрацией ионов Er^{3+} 2% и рассчитанная по формуле Голубова-Конобеева кривая с микропараметром $C_{DA} = 75.4 \times 10^{-40} \text{ см}^6/\text{с}$ и параметром миграции $w = 0.95 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$. В экспериментальной кинетике, записанной для кристалла с 15%-ой концентрацией ионов Er^{3+} , наблюдается значительный (до 40% первого порядка распада) экспоненциальный участок, соответствующий упорядоченному статическому распаду. Параметр W_0 , определенный из этого участка, оказался равным $W_0 = 2.04 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$. Соответствующий этому значению микропараметр донор-акцепторного взаимодействия $C_{DA} = 73.6 \times 10^{-40} \text{ см}^6/\text{с}$, что практически совпадает с величиной C_{DA} , определенной из расчетов по формуле Голубова-Конобеева для небольших концентраций активатора. Таким образом, безызлучательный перенос энергии с уровня ${}^2P_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $YLiF_4$ хорошо описывается классической теорией кросс-релаксации с постоянным микропараметром донор-акцепторной передачи энергии.

Определенные в настоящей работе параметры переноса энергии с уровня ${}^2P_{3/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах YLF , приведены в табл. 1.

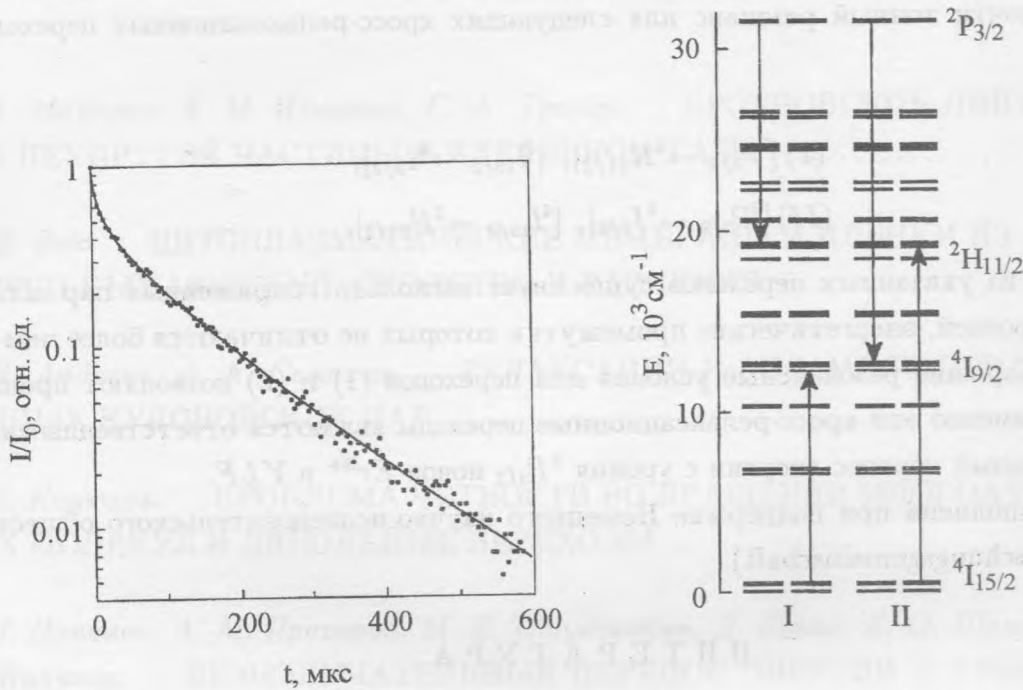


Рис. 1. Кинетика люминесценции с уровня ${}^2P_{3/2}$ ионов Er^{3+} (2 ат.%) в кристалле $YLiF_4$ (точки – экспериментальная цифровая запись; сплошная кривая – расчет по Голубову–Конобееву).

Рис. 2. Резонансные кросс-релаксационные переходы с уровня ${}^2P_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристалле $YLiF_4$.

Т а б л и ц а 1

Время жизни и параметры безызлучательного переноса энергии с уровня ${}^2P_{3/2}$ ионов Er^{3+} в YLF

$t_0,$ $10^{-6} c$	$C_{DA},$ $10^{-40} cm^6/c$	$C_{DD} (jump),$ $10^{-40} cm^6/c$	$C_{DD} (diff),$ $10^{-40} cm^6/c$	$*W_0,$ $10^5 c^{-1}$	$*\gamma,$ $10^2 c^{-1/2}$	$*w,$ $10^3 c^{-1}$
215	75.4	0.44	1.34	1.39	0.85	0.22

* значения параметров приведены для концентрации ионов Er^{3+} $C = 1\%$.

Микропараметры донор-донорного взаимодействия C_{DD} определялись по формулам (2) и (3). Следует отметить, что в кристаллах $Er:YLF$ реализуется диффузионная модель миграции возбуждения ($C_{DD} \gg C_{DD}$).

Анализируя энергетическую структуру уровней иона Er^{3+} в YLF , мы нашли, что существует почти точный резонанс для следующих кросс-релаксационных переходов (рис. 2):

$$(I) [{}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}], [{}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}];$$

$$(II) [{}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}], [{}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}].$$

Для каждого из указанных переходов существует несколько сопряженных пар штарковских подуровней, энергетические промежутки которых не отличаются более чем на $3 - 5 \text{ см}^{-1}$. Хорошие резонансные условия для переходов (1) и (2) позволяют предположить, что именно эти кросс-релаксационные переходы являются ответственными за безызлучательный перенос энергии с уровня ${}^2P_{3/2}$ ионов Er^{3+} в YLF .

Работа выполнена при поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pollack S. A., Chang D. B., and Birnbaum M. Appl. Phys. Lett., **54**, 869 (1989).
- [2] Möbert P. E. -A., Neumann E., Huber G., and Chai V. H. T. Opt. Lett., **22**, 1412 (1997).
- [3] Möbert P. E. -A., Neumann E., Huber G., and Chai V. H. T. Appl. Phys. Lett., **73**, 139 (1998).
- [4] Li C. C., Guyot Y. Y., Linares C. C., and Joubert M. F. Advanced Solid-State Lasers, OSA Technical Digest, Washington, **2**, 423 (1993).
- [5] Förster Th. Z. Naturforsch., **4A**, 321 (1949).
- [6] Dexter D. L. J. Chem. Phys., **21**, 836 (1953).
- [7] Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, М., Наука, 1978.
- [8] Голубов С. И., Конобеев Ю. В. ФТТ, **13**, 3185 (1971).
- [9] Воронько Ю. К., Мамедов Т. Г., Осико В. В. и др. ЖЭТФ, **71**, 478 (1976).