

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ИОНОВ ХРОМА И ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КРИСТАЛЛАХ СКАНДИЕВЫХ ГРАНАТОВ

Е. Винтнер, Д.А. Зубенко, М.А. Ногин, А.М. Прохоров,
В.А. Смирнов, И.А. Щербаков

В кристаллах скандиевых гранатов обнаружены процессы взаимодействия возбужденных ионов Cr^{3+} с возбужденными ионами редкоземельных элементов.

Взаимодействие возбужденных ионов редкоземельных элементов (TR^{3+}) в твердом теле обнаружено в 1966 году в работе В.В. Овсянкина и П.П. Феофилова [1]: при возбуждении кристалла $\text{BaF}_2:\text{Er}^{3+}$ инфракрасным излучением 0,9 – 1,2 мкм на переходе ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ Er^{3+} наблюдалась антистоксова зеленая люминесценция на переходе ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (рис.1). Время ее затухания составляло половину времени жизни возбужденного состояния ${}^4\text{I}_{11/2}$, что позволило идентифицировать механизм заселения уровня ${}^4\text{S}_{3/2}$ как взаимодействие возбужденных ионов эрбия на f-f-переходах ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$.

В настоящей работе впервые экспериментально обнаружено явление последовательной (ступенчатой) сенсбилизации люминесценции ионов TR^{3+} ионами группы железа (Cr^{3+}), обусловленное взаимодействием f-f- и d-d-переходов этих ионов.

Эксперименты проводились на кристаллах иттрий-скандий-галлиевого (ИСГГ) и гадолиний-скандий-алюминиевого (ГСАГ) гранатов, активированных ионами Cr^{3+} и Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} . Возбуждение кристаллов осуществлялось сформированными обтюратором импульсами излучения гелий-неонового, криптонового и аргонового лазеров, плотность которого достигала 100 Вт/см². Использувавшаяся форма возбуждающих импульсов света позволяла регистрировать переходные процессы с характерными длительностями 0,1 – 10 мс (рис. 2). Концентрации ионов выбирались такими, чтобы, с одной стороны, обеспечить высокую заселенность возбужденных состояний TR^{3+} за счет эффекта сенсбилизации ионами Cr^{3+} , а с другой стороны, – не слишком сильно дезактивировать состояние ${}^4\text{T}_2$ Cr^{3+} , и составляли $(1 - 8) \times 10^{20}$ см⁻³.

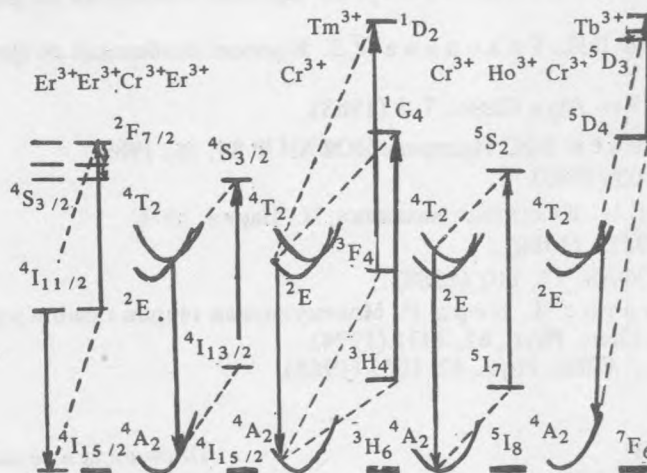


Рис. 1. Процессы, обуславливающие антистоксову люминесценцию ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} .

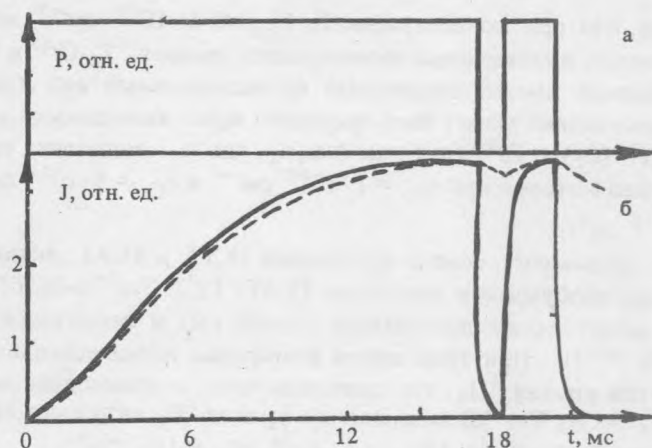


Рис. 2. Форма импульса накачки (а) и кинетика люминесценции кристалла ГСАГ: $\text{Cr}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ с уровней ${}^4\text{I}_{13/2} \text{Er}^{3+}$ (пунктирная линия) и ${}^4\text{S}_{3/2} \text{Er}^{3+}$ (сплошная линия) (б).

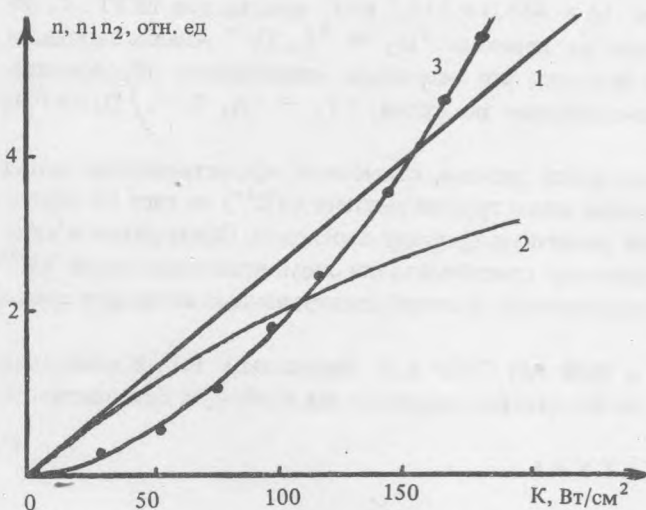


Рис. 3. Зависимость населенностей n уровней ${}^4\text{T}_2 \text{Cr}^{3+}$ (1), ${}^4\text{I}_{13/2} \text{Er}^{3+}$ (2) и ${}^4\text{S}_{3/2} \text{Er}^{3+}$ (3) и произведения населенностей $n_1 n_2$ уровней ${}^4\text{T}_2 \text{Cr}^{3+}$ и ${}^4\text{I}_{13/2} \text{Er}^{3+}$ (●) от плотности мощности накачки.

Установлено, что в исследованных кристаллах имеет место антистоксова люминесценция с уровней ${}^4\text{S}_{3/2} \text{Er}^{3+}$, ${}^1\text{D}_2$ и ${}^1\text{G}_4 \text{Tm}^{3+}$, ${}^5\text{S}_2 \text{Ho}^{3+}$ и ${}^5\text{D}_3 \text{Tb}^{3+}$ (рис. 1); при этом кинетика антистоксовой люминесценции, несмотря на существенное различие в собственных временах релаксации возбужденных состояний, подчиняется общим закономерностям.

Рассмотрим особенности регистрируемой антистоксовой люминесценции на примере ионов Er^{3+} . При возбуждении кристаллов ИСГГ: $\text{Cr}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ и ГСАГ: $\text{Cr}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ красным светом ($\lambda = 6328$ или 6471 \AA) наблюдалась люминесценция в диапазоне длин волн $530\text{--}570 \text{ нм}$, соответствующая переходу ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} \text{Er}^{3+}$. При включении длинного импульса накачки антистоксова люминесценция разгоралась со временем жизни уровня ${}^4\text{I}_{13/2} \text{Er}^{3+}$ (4 мс), а после выключения затухала со временем, соответствующим эффективному времени жизни ионов Cr^{3+} ($\sim 100 \text{ мкс}$) (рис. 2). Когда же через несколько сотен микросекунд (т.е. через время, явно недостаточное для сколь-нибудь существенного опустошения уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$) накачку включали снова, то антистоксова люминесценция разгоралась уже не со временем 4 мс, а со временем заселения возбужденного состояния ионов Cr^{3+} ($\sim 100 \text{ мкс}$, рис. 2). Таким образом, в данном эксперименте ответственным за антистоксову люминесценцию с уровня ${}^4\text{S}_{3/2}$ является взаимодействие возбужденных ионов хрома и эрбия по схеме: ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2} \text{Er}$, ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2 \text{Cr}^{3+}$ (отметим, что в исследованных кристаллах эффективное время высвечивания люминесценции с уровня ${}^4\text{S}_{3/2}$, измеренное при резонансном возбуждении, не превышало 50 мкс).

Эксперименты показали, что при концентрации $E_{\Gamma} C_{E_{\Gamma}} \leq 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ зависимость населенности уровня ${}^4S_{3/2} E_{\Gamma}^{3+}$ и зависимость произведения населенностей уровней ${}^4T_2 Cr^{3+}$ и ${}^4I_{13/2} E_{\Gamma}^{3+}$ от плотности мощности стационарной накачки имеют одинаковый функциональный вид (рис. 3). Таким образом, скорость нелинейных взаимодействий может быть выражена через населенности указанных выше возбужденных состояний ионов $Cr^{3+} (n_1)$ и $E_{\Gamma}^{3+} (n_2)$ как $\alpha n_1 n_2$, где α — константа скорости взаимодействия возбужденных ионов, величина которой при $C_{E_{\Gamma}} = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $C_{Cr} = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ составила в кристаллах ГСАГ и ИСГГ $\sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$.

Аналогичные процессы протекают также в кристаллах ИСГГ и ГСАГ, активированных ионами Cr^{3+} и Tm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} . Так, при возбуждении кристалла ГСАГ: $Cr^{3+}: Tm^{3+}$ и ИСГГ: $Cr^{3+}: Tm^{3+}$ излучением He-Ne лазера наблюдалось антистоксово синее-зеленое ($\sim 480 \text{ нм}$) и фиолетовое ($\sim 370 \text{ нм}$) свечение на переходах ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ и ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$. При этом время разгорания люминесценции на переходе ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ совпадало со временем жизни уровня 3H_4 , что свидетельствует о взаимодействии ионов Cr^{3+} и Tm^{3+} по схеме: ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2 Cr^{3+}$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4 Tm^{3+}$. В заселение же уровня 1D_2 вклад может вносить процесс взаимодействия возбужденных ионов Cr^{3+} и Tm^{3+} : ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2 Cr^{3+}$, ${}^3F_4 \rightarrow {}^1D_2 Tm^{3+}$.

При возбуждении кристаллов ИСГГ: Cr:Ho излучением He-Ne лазера наблюдалась зеленая ($\sim 540 \text{ нм}$) люминесценция на переходе ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8 Ho^{3+}$. Характерное время разгорания люминесценции с уровня 5S_2 , равное времени жизни уровня 5I_7 , свидетельствует о протекании взаимодействия по схеме: ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2 Cr^{3+}$, ${}^5I_7 \rightarrow {}^5S_2 Ho^{3+}$.

При возбуждении излучением аргонового лазера ($\lambda = 488,0$ и $514,5 \text{ нм}$), кристаллов ИСГГ: Cr:Tb наблюдалась фиолетовая ($\sim 360 \text{ нм}$) люминесценция на переходе ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6 Tb^{3+}$. Анализ эволюции возбуждения и релаксации кристалла ИСГГ: Cr:Tb показал, что основным механизмом, обуславливающим антистоксовую люминесценцию, является взаимодействие по схеме: ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2 Cr^{3+}$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^5D_3$ (и выше) Tb^{3+} .

Таким образом, как следует из результатов настоящей работы, с высокой эффективностью могут взаимодействовать между собой не только возбужденные ионы группы лантана (TR^{3+}) за счет f-f переходов, но и ионы группы железа и ионы TR^{3+} , имеющие различную природу переходов. Обнаруженное явление должно оказывать существенное влияние на процессы сенсбилизации люминесценции ионов TR^{3+} ионами группы железа и на образование инверсной населенности в сенсбилизированных активных средах твердотельных лазеров.

Все исследованные кристаллы были выращены в ИОФ АН СССР А.Л. Денисовым, Е.В. Жариковым, А.И. Загуменным, С.П. Калитиным и Г.Б. Лутцем, за что авторы выражают им глубокую благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Письма в ЖЭТФ, 3, 494 (1966).

Поступила в редакцию 23 июля 1990 г.

Институт общей физики АН СССР