

УДК 539.1

АП-КОНВЕРСИОННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ С УРОВНЯ $^4S_{3/2}$ ИОНОВ Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $YAlO_3$ И $YLiF_4$

В. П. Данилов, В. П. Калинушкин, М. И. Студеникин

Проведены спектрально-кинетические исследования антистоксовой люминесценции ионов Er^{3+} в кристаллах $YAlO_3$ и $YLiF_4$, соответствующей переходу $^2P_{3/2} - ^4I_{15/2}$ ($\lambda = 318 - 320$ нм) при лазерном возбуждении ионов Er^{3+} в $^2H_{11/2}$ - уровень ($\lambda = 518 - 520$ нм). Численными методами получены расчетные кривые, описывающие кинетику нарастания и убывания антистоксовой УФ-люминесценции. Из расчетных кривых определены значения макропараметров ап-конверсионного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения с уровня $^4S_{3/2}$ на уровень $^2H_{9/2}$ при взаимодействии возбужденных ионов Er^{3+} в указанных кристаллах.

Процессы ап-конверсионного переноса энергии электронного возбуждения в кристаллах $Er:YAlO_3$ и $Er:YLF$ интенсивно изучаются с целью создания компактных ап-конверсионных лазеров с диодной накачкой, излучающих в видимой области [1 - 4]. 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 в последние годы началось изучение ап-конверсионных процессов с участием высокоэнергетических уровней ионов Er^{3+} в лазерных материалах [5 - 8].

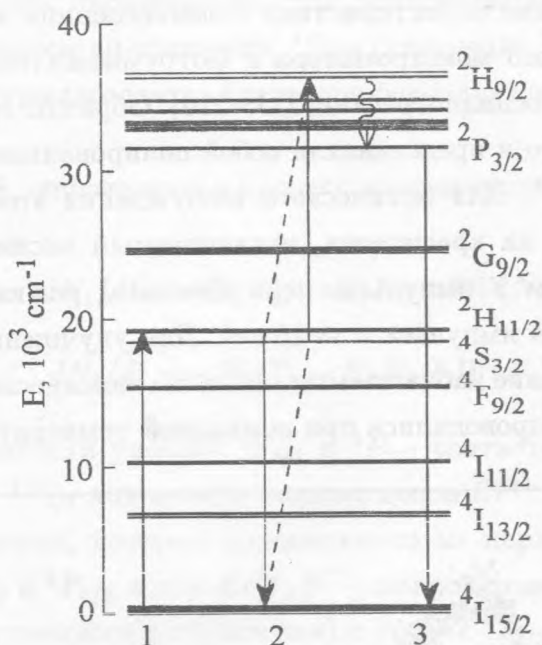


Рис. 1. Упрощенная энергетическая диаграмма ионов Er^{3+} в кристалле $YAlO_3$: 1 – лазерное возбуждение кристалла ($\lambda = 519.5$ нм); 2 – ап-конверсионный безызлучательный перенос энергии; 3 – УФ люминесценция с уровня ${}^2P_{3/2}$ ($\lambda = 319$ нм).

К настоящему времени известно [5, 6, 8], что при оптическом возбуждении кристаллов $Er:YLiF_4$ и $Er:YAlO_3$ в зеленой области спектра $\Delta\lambda \approx 520 - 540$ нм (уровни ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$) в спектре излучения кристаллов наблюдается УФ люминесценция ($\lambda \approx 319 - 320$ нм), соответствующая переходу ${}^2P_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ (см. рис. 1). Возбуждение уровня ${}^2P_{3/2}$ происходит благодаря совместному действию двух физических механизмов: двухфотонному ступенчатому возбуждению через уровень ${}^4S_{3/2}$ и кооперативному процессу переноса энергии при взаимодействии двух возбужденных ионов Er^{3+} или, другими словами, ап-конверсионному безызлучательному переносу энергии электронного возбуждения (рис. 1). Целью настоящей работы является изучение ап-конверсии в кристаллах $Er:YAlO_3$ и $Er:YLiF_4$, в частности, определение макропараметров ап-конверсии (скоростей переноса энергии), ответственной за наблюдаемую в указанных объектах УФ люминесценцию ($\lambda \approx 319 - 320$ нм). К настоящему времени в литературе практически отсутствуют количественные характеристики переноса энергии на уровень ${}^2P_{3/2}$, хотя потребность в них очевидна в связи с необходимостью оценки реальной перспективности использования кристаллов $Er:YAlO_3$ и $Er:YLiF_4$ в качестве активных сред ап-конверсионных лазеров, излучающих в УФ области спектра.

Спектрально-кинетические характеристики люминесценции исследовались на установке, состоящей из двойного монохроматора и фотоумножителя, соединенного через предусилитель с цифровым осциллографом (TDS-210). Образцы кристаллов были выращены методом Чохральского и представляли собой полированные пластины толщиной 2 мм и площадью $\approx 1 \text{ см}^2$. Для оптического возбуждения кристаллов использовался перестраиваемый лазер на красителях, накачиваемый эксимерным XeCl -лазером ($\lambda = 308 \text{ нм}$), работающим в импульсно-периодическом режиме (энергия импульса $E = 30 \text{ мДж}$, длительность импульса $\tau \approx 15 \text{ нс}$). Для улучшения отношения сигнал-шум производилось усреднение наблюдаемых сигналов люминесценции с числом накоплений $N \approx 400$. Измерения проводились при комнатной температуре.

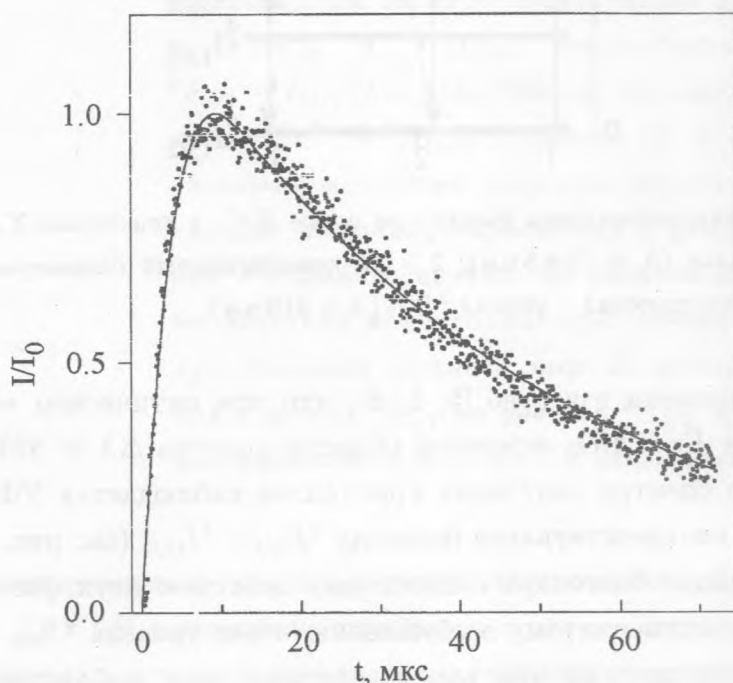


Рис. 2. Кинетика УФ люминесценции ($\lambda = 319 \text{ нм}$) с уровня ${}^2P_{3/2}$ ионов Er^{3+} (1 ат.%) в кристалле YAlO_3 (точки – экспериментальная цифровая запись); сплошная кривая – результат численного моделирования.

В результате проведенных измерений нами были получены экспериментальные кинетики затухания ${}^2P_{3/2}$ -люминесценции ($\lambda = 319.5 \text{ нм}$) для ионов Er^{3+} при лазерном возбуждении кристаллов Er:YAlO_3 и Er:YLF (концентрация активатора 1% и 5% соответственно) в ${}^2H_{11/2}$ уровень (рис. 2 и рис. 3). Для численного расчета кинетики ап-конверсионной УФ люминесценции мы использовали систему дифференциальных

уравнений, описывающих населенность (или концентрацию возбужденных ионов) на стартовом уровне процесса ап-конверсии ${}^4S_{3/2}$ (уравнение 1) и на уровне ${}^2P_{3/2}$ (уравнение 2), который быстро заселяется благодаря безызлучательной релаксации с уровня ${}^2H_{9/2}$ (рис. 1).

Система уравнений, описывающая процесс ап-конверсии с уровня ${}^4S_{3/2}$ следующая:

$$dN_1/dt = -N_1/T_1 - K_1N_1 - 2W(N_1)^2, \quad (1)$$

$$dN_2/dt = -N_2/T_2 - K_2N_2 + W(N_1)^2, \quad (2)$$

где N_1 и N_2 – населенности уровней ${}^4S_{3/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ соответственно; T_1 и T_2 – времена жизни уровней ${}^4S_{3/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ для изолированных ионов Er^{3+} в исследуемых кристаллах; K_1 и K_2 – коэффициенты, которые определяются из параметров концентрационного тушения уровней ${}^4S_{3/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ ионов Er^{3+} ; W – макропараметр ап-конверсии (скорость переноса энергии электронного возбуждения) с уровня ${}^4S_{3/2}$.

При компьютерном моделировании процессов ап-конверсии приходилось учитывать многостадийный характер кинетик люминесценции ${}^4S_{3/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ уровней, обусловленный их концентрационным тушением [9 – 12]. Общий вид кривой безызлучательного распада (функцию передачи энергии) при концентрационном тушении можно представить в виде $P(t) = \ln(J_0/J) - t/t_0$, где t_0 – радиационное время жизни. В кривой распада обычно присутствуют три стадии [9]: участок упорядоченного статического распада (передача энергии на акцепторы, расположенные в непосредственной близости от доноров), когда $P(t) = W_0t$ (W_0 – константа статического распада); второй участок соответствует неупорядоченному статическому распаду (ферстеровский распад) и имеет вид $\exp(-Q(t))$, где $Q(t) = \gamma t^{1/2}$ для диполь-дипольного взаимодействия (γ – параметр ферстеровского распада); третий участок обычно связывают с миграцией возбуждения по донорам до акцепторов, при этом $P(t) = wt$ (w – скорость гибели возбуждения на акцепторе). Анализ кинетики ап-конверсионной УФ люминесценции (рис. 2 и рис. 3) в исследуемых кристаллах показал, что процесс ап-конверсии занимает начальный участок кинетики длительностью примерно 10 – 20 нс, что соответствует участку упорядоченного статического распада и началу ферстеровского распада в кинетиках люминесценции ${}^4S_{3/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ уровней. Система уравнений (1 – 2) решалась таким образом при двух значениях коэффициентов K_1 и K_2 , которые определялись из параметров концентрационного тушения W_0 и γ . Последние же для исследуемых в настоящей работе кристаллов были определены нами ранее в работах [10 – 12].

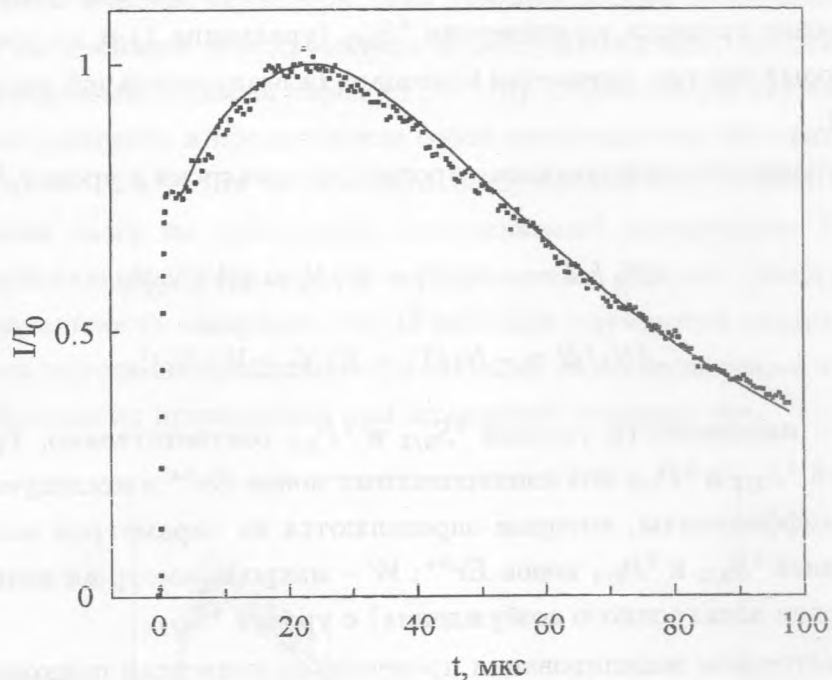


Рис. 3. Кинетика УФ люминесценции ($\lambda = 319.5$ нм) с уровня ${}^2P_{3/2}$ ионов Er^{3+} (5 ат.%) в кристалле $YLiF_4$ (точки – экспериментальная цифровая запись); сплошная кривая – результат численного моделирования.

Кинетики УФ люминесценции, изображенные на рис. 2 и рис. 3 содержат также быстрые компоненты, за которые ответственны процессы двухфотонного ступенчатого поглощения с уровня ${}^4S_{3/2}$ [8]. Особенно этот компонент заметен в кинетике УФ люминесценции кристалла $Er:YAlO_3$ (рис. 2), в связи с чем изменение населенностей ${}^4S_{3/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ уровней в результате двухфотонных переходов было также учтено в расчетах. В кристалле $Er:YLiF_4$ двухфотонный компонент незначителен и практически не влияет на точность определения параметра ап-конверсии W .

Система уравнений (1–2) решалась методом Рунге–Кутты 4-го порядка аппроксимации. Параметры ап-конверсии с уровня ${}^4S_{3/2}$, которые наилучшим образом соответствуют экспериментальным данным, составили следующие значения: $W = 1.25 \times 10^{-14} \text{ c}^{-1}$ для $Er:YLiF_4$ и $W = 6.5 \times 10^{-15} \text{ c}^{-1}$ для $Er:YAlO_3$.

Расчеты показали также, что полученным значениям параметров ап-конверсии соответствует перекачка 30%–35% населенности с уровня ${}^4S_{3/2}$ на уровень ${}^2P_{3/2}$ при начальной населенности уровня ${}^4S_{3/2} N = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это означает, что при накачке кри-

сталлов $Er:YAlO_3$ и $Er:YLiF_4$ в зеленой области спектра ($\lambda \approx 520-540$ нм) создание ал-конверсионных лазеров на переходах ${}^2P_{3/2}-{}^4I_{15/2}$ ($\lambda \approx 319$ нм), ${}^2P_{3/2}-{}^4I_{13/2}$ ($\lambda \approx 408$ нм) и ${}^2P_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ ($\lambda \approx 468$ нм) имеет вполне реальные перспективы.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Д. Шмиду и доктору Б. Шпингеру (Дюссельдорфский университет, ФРГ) за помощь в работе и плодотворные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Weber Th., Luthy W., and Weber H. P. Appl. Phys., **B55**, 144 (1992).
- [2] Wang J. and Simkin D. J. Phys. Rev., **B52**, 3309 (1995).
- [3] Huber G., Neumann E., Sandrock T., and Petermann K. J. Lumin., **72 - 74**, 1 (1997).
- [4] Möbert P. E. -A., Neumann E., Huber G., and Chai B. H. T. Appl. Phys. Lett., **73**, 139 (1998).
- [5] Spinger B., Danilov V. P., Prokhorov A. M., et al. Abstracts of the 11th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals (Kazan, 24 - 28 September 2001), p. 31.
- [6] Данилов В. П., Прохоров А. М., Студеникин М. И. и др. Тез. докл. межд. конф. по люминесценции. М., ФИАН, с. 5, (17 - 19 окт. 2001 г.).
- [7] Xu H. and Jiang Z. Phys. Rev., **B66**, 035103 (2002).
- [8] Xu H. and Jiang Z. Chemical Physics, **287**, 155 (2003).
- [9] Бондарь И. А., Бурштейн А. И., Крутиков А. В. и др. ЖЭТФ, **81**, 96 (1981).
- [10] Студеникин М. И. Дис. канд. физ.-мат. наук. М., 1992, 165 с.
- [11] Danilov V. P., Prokhorov A. M., Studenikin M. I., et al. Phys. Stat. Sol. (a), **177**, 593 (1999).
- [12] Данилов В. П., Прохоров А. М., Студеникин М. И. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 6, 45 (2001).

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 13 апреля 2006 г.