

# Одно- и двухфотонные спектры кластеров $\text{Nd}^{3+}$ в кристаллах $\text{CaF}_2$ и $\text{SrF}_2$

Т.Т.Басиев, В.В.Воронов, М.Ю.Глотова, А.Г.Папашвили, А.Я.Карасик

*С помощью LiF-лазера с  $F_2^-$ -центрами окраски, перестраиваемого в диапазонах 1090–1230 и 545–615 нм, с шириной линии излучения  $\sim 0.02$ – $0.03$  см $^{-1}$  и средней мощностью  $\sim 55$  мВт при частоте повторения импульсов 10 Гц измерены поляризованные спектры двухфотонного (ИК) и однофотонного (видимого) возбуждения люминесценции нанокластеров ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  при температуре 10 К. Спектры двухфотонного возбуждения на переходе  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$  позволяют выявить структуру, не проявляющуюся при однофотонном возбуждении, что может быть связано с различием правил отбора для некоторых штарк-штарковских переходов при одно- и двухквантовом поглощении.*

**Ключевые слова:** кристаллы фторидов кальция и стронция, нанокластеры ионов неодима, спектры одно- и двухфотонного возбуждения люминесценции.

## 1. Введение

Кристаллы фторидов Ca и Sr с кубической решеткой, активированные редкоземельными ионами, хорошо известны как модельные объекты для исследования структурных дефектов, в частности примесных кластеров нано- и субнанометрового размера, включающих в себя парные, четверные и более сложные комплексы редкоземельных ионов [1]. Малые расстояния (менее 0.4 нм) между ионами в кластере могут приводить к сильному когерентному взаимодействию между ними, что проявляется в пикосекундной делокализации оптических возбуждений и тонком (несколько пикометров) расщеплении линий электронных переходов  $\text{Nd}^{3+}$  [2, 3]. Для выявления тонкой структуры уровней  $\text{Nd}^{3+}$  во фторидах использовались методы ЭПР [4], фотонного эха [3] и лазерной спектроскопии насыщения и возбуждения с высоким разрешением [2, 5]. Совершенствование методов лазерной спектроскопии высокого спектрального разрешения позволит выявить новые особенности структуры спектров.

Как известно, оптические переходы  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}$  – редкоземельный элемент) внутри  $4f^n$ -оболочки запрещены в однофотонном приближении и разрешаются лишь вследствие подмешивания конфигурации противоположной четности  $4f^5d$ . В то же время двухфотонные процессы внутри одной конфигурации разрешены, хотя и маловероятны [6]. В связи с этим спектроскопия двухфотонного лазерного возбуждения может быть весьма продуктивна, например для определения полной энергетической схемы уровней [7].

В настоящей работе мы провели сравнение поляризованных спектров лазерного одно- и двухфотонного нели-

нейного возбуждения люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  на переходах  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$  при низкой температуре  $T = 10$  К и высоком ( $\sim 0.03$  см $^{-1}$ ) спектральном разрешении. В результате в спектрах двухфотонного возбуждения в обоих кристаллах проявились новые особенности, отсутствующие в однофотонных спектрах лазерного возбуждения.

Для экспериментальных исследований был собран лазерный спектрометр, основу которого составлял перестраиваемый лазер на кристалле LiF с  $F_2^-$ -центрами окраски [8]. Резонатор LiF: $F_2^-$ -лазера включал в себя дифракционную решетку 650 штр./мм, установленную под углом скользящего падения, лазер накачивался импульсами ИАГ: $\text{Nd}^{3+}$ -лазера с усилителем длительностью 15 нс с длиной волны 1064 нм. Излучение задающего LiF: $F_2^-$ -генератора затем усиливалось в двухпроходном LiF: $F_2^-$ -усилителе, что обеспечивало среднюю мощность узкополосного перестраиваемого излучения  $\sim 55$  мВт при частоте повторения импульсов 10 Гц и их длительности  $\sim 15$  нс. Перестройка частоты излучения в диапазонах 1090–1230 и 545–615 нм осуществлялась вращением одного из зеркал резонатора с помощью шагового двигателя и контролировалась компьютером. Ширина спектра лазерного излучения измерялась с помощью интерферометра Фабри–Перо и составила  $\sim 0.02$  см $^{-1}$ .

Излучение лазера фокусировалось внутрь образца, помещенного в гелиевый криостат замкнутого цикла. Сигнал люминесценции регистрировался ФЭУ с As–Ga-фотокатодом и далее записывался, накапливался и обрабатывался в цифровом осциллографе Tektronix TDS-350 и компьютере. Поскольку спектры, как правило, измерялись с усреднением сигнала за несколько лазерных импульсов, то для оценки долговременной стабильности и ширины спектра лазерного излучения за большое число импульсов мы измерили спектр возбуждения люминесценции в  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  (весовая концентрация примеси 0.1 %) на переходе  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$  при  $T = 10$  К. Для этого мы удваивали частоту излучения LiF: $F_2^-$ -лазера и перестраивали ее в области 578–579 нм. При измерениях

Т.Т.Басиев, В.В.Воронов, М.Ю.Глотова, А.Г.Папашвили, А.Я.Карасик. Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: karasik@lst.gpi.ru

была получена ширина линии возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ , равная 1 пм. Таким образом, спектральное разрешение нашего лазерного спектрометра было не хуже  $0.03 \text{ см}^{-1}$ .

Для осуществления поляризационного контроля излучения перед образцом помещался ромб Френеля и призма Глана, а за образцом – пленочный линейный анализатор. Это позволяло при облучении кристалла менять азимут линейной поляризации излучения или использовать циркулярно поляризованное лазерное излучение.

Мы исследовали кристаллы  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , выращенные методом Бриджмэна – Стокбаргера в атмосфере фтора с весовой концентрацией примеси  $\text{NdF}_3$  от 0.1 до 0.4 %. Кристаллы были ориентированы и вырезаны в форме параллелепипеда, одна из плоскостей которого параллельна плоскости (100).

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 2.1. Однофотонные спектры

На рис.1, *a, б* показан спектр однофотонного возбуждения люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ , соответствующий переходам  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$  при  $T = 10 \text{ К}$  и измеренный во временном интервале после импульса возбуждения  $t_{\text{рег}} = 10 - 100 \text{ мкс}$ . Регистрация люминесценции проводилась на переходе  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , после того как возбуждение быстро (за несколько десятков наносекунд [9])

безызлучательно релаксировало с уровня  ${}^4G_{5/2}$  на метастабильный уровень  ${}^4F_{3/2}$ . Большой набор линий в спектре возбуждения соответствует переходам с нижнего штарковского уровня  ${}^4I_{9/2}$  на три уровня состояния  ${}^4G_{5/2}$  для различных тетрагональных (*L*) и ромбических (*M, N, M' [10, 11], Q, S, S', R [5]*) центров.

При анализе центров удобно осуществлять селекцию отдельных линий как по спектру, так и по времени. Известно, что время жизни  $\tau$  метастабильного  ${}^4F_{3/2}$ -уровня *L*-центров, включающих в себя один ион  $\text{Nd}^{3+}$  и один ион  $\text{F}^-$  для компенсации заряда в соседнем междоузлии, составляет 1.5 мс. Для более сложных центров  $\tau$  резко падает ( $\tau(M') = 0.65 \text{ мс}$ ), что связано с ростом излучательной вероятности и с некогерентным мультипольным взаимодействием ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Так, для димерных *M*-центров (два иона  $\text{Nd}^{3+}$  и два иона  $\text{F}^-$ )  $\tau = 80 \text{ мкс}$ , для тетрамерных *N*-центров  $\tau = 35 \text{ мкс}$  и т. д., вплоть до  $\tau = 15 \text{ мкс}$  [5] для *R*-центров. Измерение времяразрешенных спектров с различными временами стробирования и задержками позволяет селективировать линии отдельных центров, что и демонстрирует рис.1, *в*, где спектр измерялся во временном интервале  $t_{\text{рег}} = 0.6 - 1.6 \text{ мс}$ , когда линии короткоживущих центров в спектре проявляются слабо и остается лишь свечение долгоживущих комплексов.

На рис.1 отмечены спектральные линии различных центров, идентифицированные в [10]. Отметим, что для *L*-центров результаты наших измерений времени жизни ( $\tau = 1.5 \text{ мс}$ ) хорошо совпадают с данными [10]. Последо-

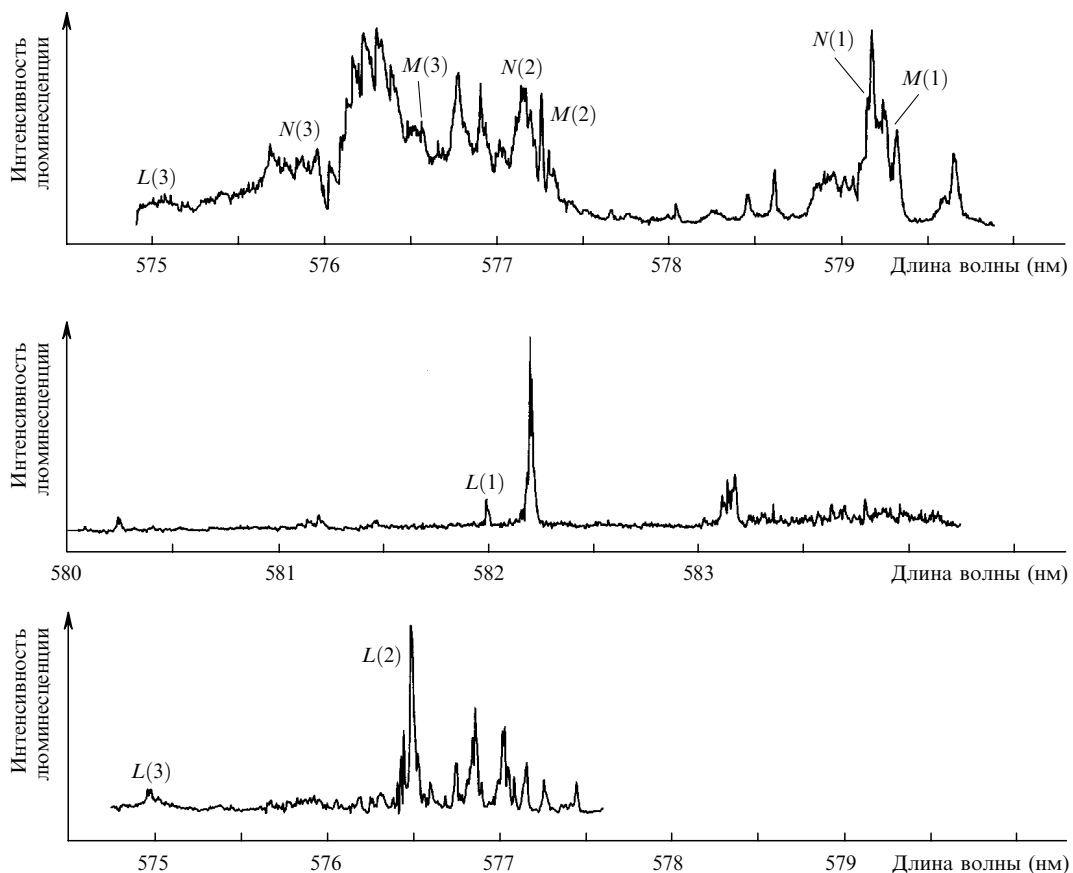


Рис.1. Спектры однофотонного возбуждения люминесценции в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (весовая концентрация 0.2 %) при  $T = 10 \text{ К}$  на переходе  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ , измеренные во временном интервале после импульса возбуждения  $t_{\text{рег}} = 10 - 100 \text{ мкс}$  (*a, б*) и  $0.6 - 1.6 \text{ мс}$  (*в*). Лазерный пучок линейно поляризован под произвольным углом к кристаллографическим осям (*a, б*) и параллелен оси кристалла [100] (*в*). Здесь и на рис.2–4 показаны линии тетрагональных (*L*(*i*)), ромбических парных (*M*(*i*)) и ромбических тетрамерных (*N*(*i*))  $\text{Nd}^{3+}$ -центров, соответствующие переходам с нижней штарковской компоненты состояния  ${}^4I_{9/2}$  на различные (*i* = 1, 2, 3) штарковские уровни состояния  ${}^4G_{5/2}$ .

вательное уширение линий, соответствующих переходу с нижнего штарковского уровня  $^4I_{9/2}$  на все более высокую штарковскую компоненту  $^4G_{5/2}$ -уровня  $L(1, 2, 3)$ -центра объясняется включением в процесс релаксации эмиссии фонона с возбужденных уровней 2 и 3 на нижний уровень 1 и ростом частоты и числа фононов. Измеренная ширина линии  $L$ -центра первой штарковской компоненты (линия с  $\lambda = 581.99$  нм, рис.1,б) 0.01 нм свидетельствует о неоднородном уширении перехода, в то время как ширины 0.035 нм ( $\lambda = 576.49$  нм) и 0.085–0.1 нм ( $\lambda = 575.0$  нм) двух других линий второй и третьей штарковских компонент – об однородном уширении соответствующих переходов. Однородная ширина перехода  $^4I_{9/2}(1) \rightarrow ^4G_{5/2}(1)$  при  $T = 9$  К, измеренная методом аккумулярованного фотонного эха [11], намного меньше нашего спектрального разрешения и составляет 0.05 и 0.09 ГГц для  $M$ - и  $N$ -центров. В [11] измеренные однородные ширины переходов  $^4I_{9/2}(1) \rightarrow ^4G_{5/2}(2)$  и  $^4I_{9/2}(1) \rightarrow ^4G_{5/2}(3)$  при  $T = 9$  К составляли 3 и 7 ГГц для  $M$ -центров и 2.1 и 10 ГГц для  $N$ -центров. Получение аналогичных величин из спектров на рис.1 затруднено тем, что каждая из линий, обозначенная на рис.1 как  $M(2)$ ,  $M(3)$ ,  $N(2)$ ,  $N(3)$ , является суперпозицией ряда линий вследствие расщепления уровней из-за когерентного взаимодействия ионов  $Nd^{3+}$  в кластерах [2, 3, 11]. При переходе от возбуждения излучением, плоскость поляризации которого совпадает с осью [100], к возбуждению излучением, плоскость поляризации которого совпадает с осью [010], или к возбуждению циркулярно поляризованным излучением, происходил сдвиг отдельных линий в спектрах на 0.001–0.01 нм, что свидетельствует о существовании в кристаллах кластеров, ориентированных в разных направлениях, со слегка различающимися частотами переходов и расстояниями между ионами.

Отметим также, что был обнаружен долгоживущий центр с временем жизни  $\tau = 3$  мс (рис.1,б, линия с  $\lambda = 583.15$  нм). В работе [10] центры с  $\tau = 3$  мс (линии с  $\lambda = 582.5$  и 579.9 нм) приписывались кислородным центрам, образующимся в результате специального гидратирования или окисления кристаллов в процессе их роста. Наши кристаллы были выращены в бескислородной атмосфере, хотя следы неконтролируемого кислорода могли присутствовать в шихте. Столь большие значения  $\tau$  могли бы иметь и кубические центры, для которых электродипольные переходы запрещены, но разрешены слабые магнитодипольные переходы  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$  в кристаллах с кубической симметрией. Как правило, кубические центры образуются в кристаллах  $CaF_2$  и  $SrF_2$  с малой (менее 0.1 %) концентрацией редкоземельных элементов  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  и с компенсацией избыточного положительного заряда в дальних координационных сферах путем введения в матрицу одновалентных ионов  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  (см. [12, 13] и ссылки в них). В наших кристаллах ионы-компенсаторы в матрицу специально не вводились. Как будет показано ниже, линия с  $\lambda = 583.15$  нм не возбуждалась при двухфотонном поглощении, что, по всей видимости, подтверждает предположение, сделанное в работе [10], о природе данных центров.

Большой набор линий на рис.1 с  $\tau = 500 - 750$  мкс может быть отнесен к сложным  $M$ -центрам в двукратно-активированных кристаллах  $CaF_2:Nd^{3+}:RE^{3+}$  [1], где  $Nd^{3+}$  может замещаться другими ионами, например трехвалентными ионами  $Ce$ ,  $Yb$ ,  $Gd$ ,  $La$ , которые в на-

шем случае являются неконтролируемыми примесями. Особенно это касается обладающего сильными линиями иона  $Ce^{3+}$ , следы которого, как правило, присутствуют в шихте. Как следует из наших экспериментов, симметрия  $M'$ -центров отличается от симметрии  $L$ -центров, диполи которых направлены вдоль ребер куба. Так, скрещивание поляризатора и анализатора приводит к дискриминации линий  $L$ -центров относительно линий  $M'$ -центров. Существенно большее по сравнению с временами жизни  $M$ - и  $N$ -центров время жизни  $M'$ -центров ( $\tau = 500 - 750$  мкс) объясняется отсутствием или слабым вкладом резонансного кросс-релаксационного тушения ионов  $Nd^{3+}$  из-за принципиально отличающейся энергетической схемы уровней других ионов  $RE^{3+}$ . Отметим также, что проявляющиеся в подобных спектрах вибронные линии со стоковым сдвигом относительно электронной линии в спектрах на рис.1 не наблюдаются, т. к. для  $Nd^{3+}$  сдвиг составлял  $140 \text{ см}^{-1}$  в  $SrF_2$  и  $150 \text{ см}^{-1}$  в  $CaF_2$  [13].

На рис.2,а,б представлены однофотонные спектры возбуждения люминесценции для кристалла  $SrF_2:Nd^{3+}$  (весовая концентрация 0.3 %), измеренные во временном интервале после импульса возбуждения  $t_{reg} = 10 - 100$  мкс. На спектрах отмечены линии, принадлежащие идентифицированным в [10]  $L$ -центрам. По аналогии с описанными выше спектрами для  $CaF_2$  (см. рис.1) измеренная ширина линии  $L$ -центра первой штарковской компоненты (линия с  $\lambda = 581.43$  нм, рис.2,б)  $\sim 0.01$  нм свидетельствует о неоднородном уширении перехода, в то время как ширины 0.02 нм ( $\lambda = 576.53$  нм) и 0.12 нм ( $\lambda = 575.35$  нм) двух других линий второй и третьей штарковских компонент – об однородном уширении соответствующих переходов.

Времена жизни  $L$ -центров в  $CaF_2$  и  $SrF_2$  очень близки между собой и составляют  $\sim 1.5$  мс. Для  $SrF_2$  спектральные линии  $M$ - и  $N$ -центров ранее не были четко определены, лишь в [14] было найдено положение линии нижней штарковской компоненты  $^4G_{5/2}$ -состояния  $M$ -центра ( $M(1)$ , рис.1,а). Отметим, что в спектрах на рис.2,б мы не обнаружили линий с временем затухания люминесценции, близким к 3 мс, как это имело место для  $CaF_2$ . Для большого набора линий, не принадлежащих  $L$ -центрам, в спектрах на рис.2,б времена жизни  $\tau$  варьировались от 250 до 700 мкс. В спектре на рис.2,в, измеренном с большими временными задержками  $t_{reg} = 0.6 - 1.6$  мс, в основном хорошо проявляются линии долгоживущих  $L$ -центров.

## 2.2. Двухфотонные спектры

При двухфотонном возбуждении ИК излучением энергия каждого фотона соответствует спектральной области прозрачности исследованных кристаллов (1150–1170 нм). На рис.3,а,б представлены фрагменты двух- и однофотонных спектров возбуждения  $CaF_2$  соответственно при  $T = 10$  К, измеренных в интервале  $t_{reg} = 10 - 100$  мкс. Не все линии однофотонного спектра (рис.1) проявились в двухфотонных спектрах, хотя линии  $M$ - и  $N$ -центров наблюдаются в обоих спектрах. Нам не удалось зарегистрировать принадлежащие различным центрам (в том числе  $L$ -центрам) линии в области длин волн возбуждения 1160–1170 нм, которые хорошо проявлялись в однофотонном спектре в области 580–585 нм (рис.1,б).

Одно- и двухфотонные спектры на рис.3,а,б демонстрируют следующие различия. Так, малоинтенсивная

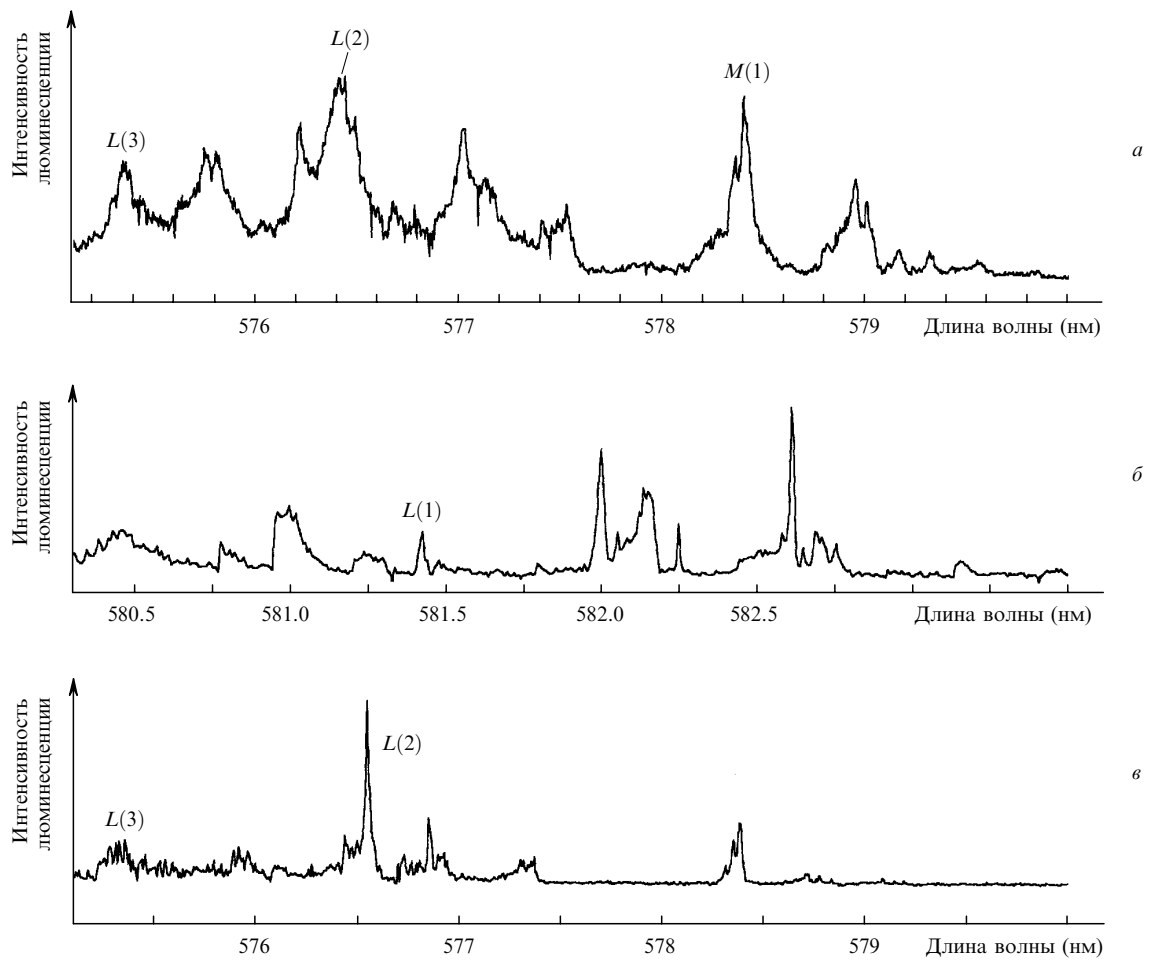


Рис.2. Спектры однофотонного возбуждения люминесценции в кристаллах  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (весовая концентрация 0.3%), полученные в тех же условиях, что и спектры на рис.1.

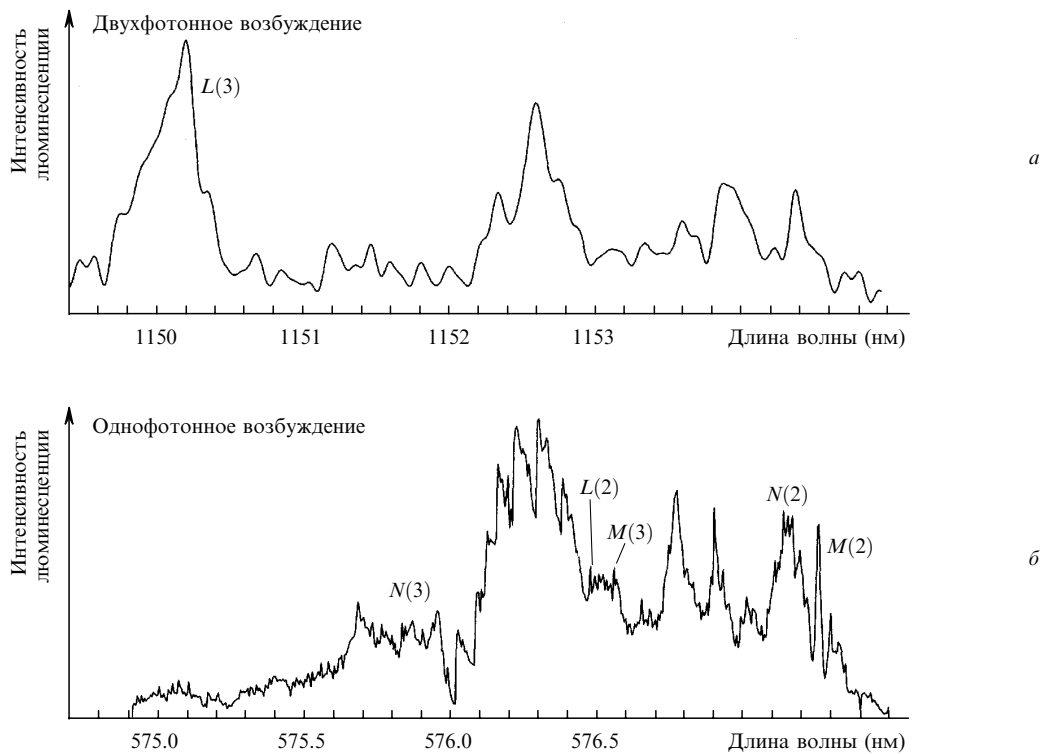


Рис.3. Фрагменты двухфотонных (а) и однофотонных (б) спектров возбуждения люминесценции в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (весовая концентрация 0.2%) при  $T = 10 \text{ K}$  на переходе  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ , измеренных в интервале  $t_{\text{рег}} = 10 - 100 \text{ мкс}$ . Лазерный пучок линейно поляризован под произвольным углом к кристаллографическим осям.

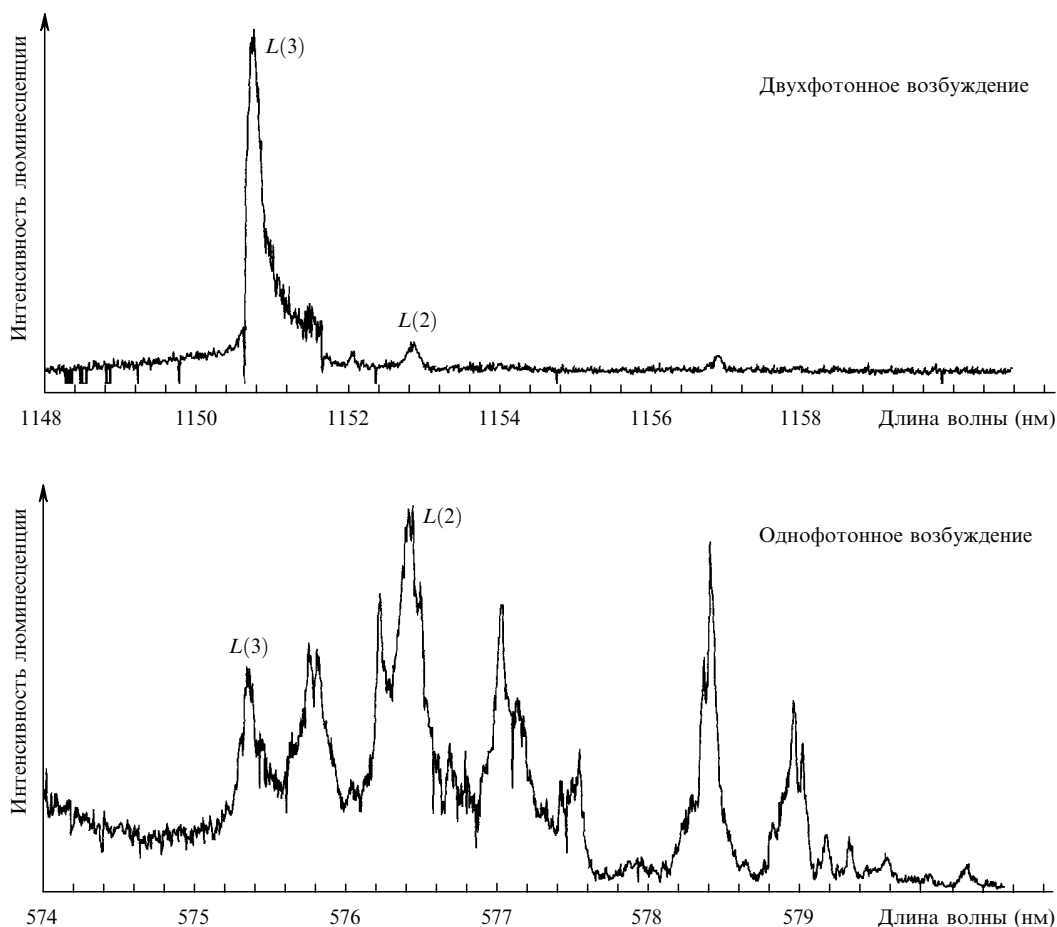


Рис.4. Фрагменты двухфотонных (а) и однофотонных (б) спектров возбуждения люминесценции в кристаллах  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (весовая концентрация 0.3 %), полученных в тех же условиях, что и спектры на рис.3.

линия с  $\lambda = 575.1$  нм однофотонного спектра в двухфотонном спектре ( $\lambda = 1150.2$  нм) стала наиболее интенсивной. Время жизни этой линии не меняется и остается равным 1.5 мс при переходе от одно- к двухфотонному возбуждению. Данная линия относится к  $L$ -центру и соответствует переходу  ${}^4I_{9/2}(1) \rightarrow {}^4G_{5/2}(3)$ . В то же время линия того же центра с  $\lambda = 576.5$  нм, соответствующая переходу на вторую штарковскую компоненту  ${}^4I_{9/2}(1) \rightarrow {}^4G_{5/2}(2)$ , как и в однофотонном спектре, проявляется очень слабо, и соотношение интенсивностей этой и рядом лежащих линий практически не меняется при одно- и двухфотонном возбуждении.

Аналогичная картина имеет место и для  $\text{SrF}_2$  (рис.4), где в двухфотонном спектре доминирует линия  $L$ -центра ( ${}^4I_{9/2}(1) \rightarrow {}^4G_{5/2}(3)$ ). Интенсивность этой линии в двухфотонном спектре более чем на порядок превышает интенсивность линии того же центра, но при возбуждении второго штарковского уровня ( ${}^4I_{9/2}(1) \rightarrow {}^4G_{5/2}(2)$ ). В однофотонном спектре (рис.4,б) наблюдается прямо противоположная картина. Некоторое различие двухфотонных спектров  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  состоит в том, что в спектре  $\text{SrF}_2$  (рис.4,а) линии, не принадлежащие  $L$ -центру, очень сильно подавлены, что может быть обусловлено низкой степенью кластеризации  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{SrF}_2$ .

Таким образом, обнаружена определенная закономерность в спектрах двухфотонного возбуждения различных фторидных кристаллов. Наблюдаемые трансформации спектров могут быть связаны с различием

правил отбора для некоторых штарк-штарковских переходов при одно- и двухквантовом поглощении. Необходимые теоретические исследования данного вопроса проводятся в настоящее время.

Работа поддержана грантом РФФИ № 01-02-16309.

- Osiko V.V., Voron'ko Yu.K., Sobol A.A. *Crystals* (Berlin: Springer, 1984, v. 10).
- Fedorov V.V., Beck W., Karasik A.Ya., Basiev T.T., Flytzanis C. *J. Chem. Phys.*, **257**, 275 (2000).
- Basiev T.T., Fedorov V.V., Karasik A.Ya., Pukhov K.K. *J. Lumin.*, **81**, 189 (1999).
- Каск Н.Е., Корниенко Л.С., Ларионцев Е.Г. *ФТТ*, **8**, 2572 (1966).
- Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Osiko V.V., Gross H., Heber J. *J. Lumin.*, **82**, 251 (1999).
- Корольков В.С., Маханек А.Г. *Спектроскопия кристаллов* (Л.: Наука, 1979, с. 222).
- Downer M.C. *Laser spectroscopy of solids II*. Ed. by W.M.Yen (Berlin: Springer-Verlag, 1989).
- Basiev T.T., Mirov S.B., Osiko V.V. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 1052 (1988).
- Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Abalakin S.A., Vorob'ev I.N., Alimov O.K., Papashvili A.G., Pukhov K.K. *J. Lumin.*, **76/77**, 371 (1998).
- Han T.P.J., Jones G.D., Syme R.W. *Phys. Rev. B*, **47**, 14706 (1993).
- Федоров В.В., Басиев Т.Т., Карасик А.Я., VerSteeg K.W. *ЖЭТФ*, **113**, 278 (1998).
- Jones G.D., Reeves R.J. *J. Lumin.*, **87-89**, 1108 (2000).
- Jamison S.R., Reeves R.J., Pavlichuk P.P., Jones G.D. *J. Lumin.*, **83-84**, 429 (1999).
- Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Papashvili A.G., Doroshenko M.E., Pelle F., Heber J. *J. Lumin.*, **94-95**, 123 (2001).