

Ап-конверсия и перенос энергии возбуждения примесных ионов в кристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, $Lu_2SiO_5:Pr^{3+}$ и $Gd_2SiO_5:Pr^{3+}$

Н.В.Знаменский, Э.А.Манькин, Ю.В.Орлов, Е.А.Петренко, Т.Г.Юкина,
Ю.В.Малюкин, П.Н.Жмурин, А.Н.Лебедеко, А.А.Масалов

При нерезонансной лазерной накачке с определенной плотностью мощности в кристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, $Lu_2SiO_5:Pr^{3+}$ и $Gd_2SiO_5:Pr^{3+}$ обнаружена антистоксова флуоресценция с уровня 3P_0 примесных ионов. Интегральная интенсивность антистоксовой 3P_0 -флуоресценции нелинейно зависит от плотности мощности излучения накачки. При изменении атомной концентрации примесных ионов (0.3%, 0.6% и 1.8%) имеет место насыщение интенсивности 3P_0 -флуоресценции, которое связано с концентрационным тушением 1D_2 -терма примесных ионов Pr^{3+} . Антистоксова 3P_0 -флуоресценция и тушение 1D_2 -терма являются следствием кросс-релаксации энергии электронных возбуждений термов примесных ионов Pr^{3+} .

Ключевые слова: ап-конверсия, примесные редкоземельные ионы.

1. Введение

Изучение механизмов возбуждения высоко лежащих энергетических уровней примесных редкоземельных ионов (РЗИ) при их многоступенчатой накачке квантами света или в результате суммирования электронных возбуждений в ансамбле взаимодействующих ионов представляет собой чрезвычайно важное направление исследований, тесно связанное с разработкой твердотельных лазерных систем с ИК накачкой [1–3]. Явление возбуждения энергетических уровней РЗИ в результате суммирования квантов света существенно меньшей энергии получило название ап-конверсии [4] или преобразования частоты вверх [4]. Высокая эффективность различных схем ап-конверсии с использованием энергетических уровней РЗИ связана с особенностями структуры их электронных спектров и, прежде всего, с наличием нескольких метастабильных состояний и относительно медленной безызлучательной релаксацией промежуточных электронных уровней [5, 6].

В настоящее время уже выполнено значительное количество экспериментов по ап-конверсии для большого числа РЗИ [2–4]. Важно отметить, что для одного РЗИ может быть реализовано несколько схем, которые обеспечивают возбуждение высоко лежащих энергетических уровней в результате суммирования квантов света существенно меньшей энергии. Это можно продемонстрировать на примере трехвалентного иона Pr^{3+} [7–10]. Так как положение термов примесных РЗИ изменяется незначительно при изменении кристаллической матрицы, то для дальнейшего анализа мы воспользуемся обобщен-

ной схемой энергетических уровней иона Pr^{3+} , представленной на рис.1.

В [7] для возбуждения 3P_0 -терма ионов Pr^{3+} , т.е. преобразования частоты вверх, было использовано два кванта излучения накачки ($\lambda_{ex} = 1.01$ и 0.93 мкм) и промежуточный терм 1G_4 . Первый квант ($\lambda_{ex} = 1.01$ мкм) резонансно возбуждал квантовый переход $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ (3H_4 -терм основного состояния), а второй квант – переход $^1G_4 \rightarrow ^3P_0$ [7]. Там же [7] было показано, что возбуждения терма 3P_0 можно достичь и в результате двухфотонного

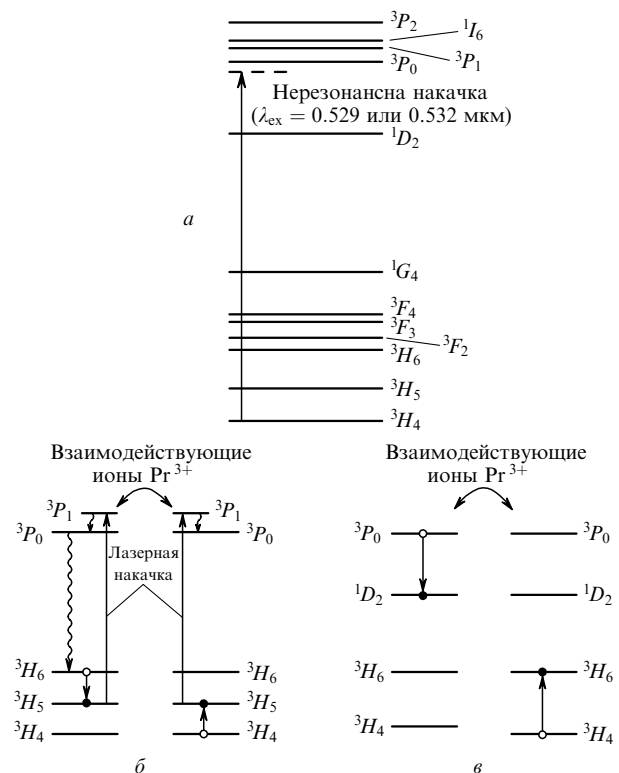


Рис.1. Структура энергетических уровней примесного иона Pr^{3+} (а), а также схемы кросс-релаксации энергии возбуждения термов 3H_6 (б) и 3P_0 (в) при взаимодействии двух ионов Pr^{3+} .

Н.В.Знаменский, Э.А.Манькин, Ю.В.Орлов, Е.А.Петренко, Т.Г.Юкина. РНЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182 Москва, пл. акад. Курчатова, 1

Ю.В.Малюкин, П.Н.Жмурин, А.Н.Лебедеко, А.А.Масалов. Институт монокристаллов НАНУ, Украина, 61001 Харьков, просп. Ленина, 60; e-mail:malyukin@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 1 декабря 2003 г., после доработки – 10 марта 2004 г.

поглощения излучения с длиной волны 0.93 мкм на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^1I_6$. В [8] реализованы другие способы возбуждения 3P_0 -терма ионов Pr^{3+} . В первом случае использовалась одночастотная накачка ($\lambda_{ex} = 0.576$ мкм), где первый квант возбуждал резонансно переход ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$, а второй – переход ${}^3H_6 \rightarrow {}^3P_0$. Терм 3H_6 заселялся в результате излучательной ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ -релаксации. Во втором случае было реализовано двухступенчатое возбуждение: первый квант ($\lambda_{ex} = 2.18$ мкм) возбуждал переход ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, а второй ($\lambda_{ex} = 0.579$ мкм) – переход ${}^3H_6 \rightarrow {}^3P_1$. Состояние 3P_0 заселялось в результате последующей внутрицентральной безызлучательной ${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$ -релаксации.

Принципиально иная схема преобразования частоты квантов накачки вверх была реализована в кристалле $LaCl_3:Pr^{3+}$ [11]. Ее особенность состояла в том, что возбуждение 3P_0 -состояния примесных ионов Pr^{3+} осуществлялось нерезонансным непрерывным лазерным излучением ($\lambda_{ex} = 0.529$ мкм) после достижения плотностью мощности накачки определенного порогового значения. Разность энергий фотона накачки и ближайшего терма 3P_0 составляет порядка 1146 см^{-1} (см. рис.1), т.е. ниже порога на частоте накачки кристалл был прозрачен. В [11] дано объяснение наблюдаемому эффекту, которое заключается в следующем. Несмотря на отсутствие точного резонанса, при высокой плотности мощности лазерной накачки (видимо, за счет слабого поглощения на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$) все же происходит возбуждение примесных ионов Pr^{3+} в состоянии 3P_0 . В результате последующей внутрицентральной безызлучательной и излучательной релаксации энергии возбуждения терма 3P_0 один из ионов Pr^{3+} может оказаться в возбужденном состоянии 3H_6 . Принципиальный момент заключается в том, что затем в результате кросс-релаксации, обусловленной взаимодействием двух близко расположенных ионов Pr^{3+} (у одного возбужден терм 3H_6), оба иона оказываются в возбужденном состоянии 3H_5 (см. рис.1,б). Однако теперь излучение накачки ($\lambda_{ex} = 0.529$ мкм) резонансно ${}^3H_5 \rightarrow {}^3P_1$ -переходу, поэтому оба иона могут быть эффективно переведены этим излучением в возбужденное 3P_1 -состояние и в результате безызлучательной релаксации могут снова оказаться в возбужденном состоянии 3P_0 (см. рис.1,б). Механизм возбуждения имеет нелинейный характер, интенсивность флуоресценции с уровня 3P_0 нарастает лавинно после достижения плотностью мощности накачки порогового значения [11].

Важно отметить, что кросс-релаксация энергии возбуждения примесных РЗИ является одним из механизмов, который приводит к тушению флуоресценции в ансамбле взаимодействующих ионов [12, 13]. Такой механизм являлся причиной тушения 3P_0 -флуоресценции примесных ионов в кристалле $LaF_3:Pr^{3+}$ [14]. Следовательно, кросс-релаксация может лежать в основе разных явлений [12]. Однако, как правило, промежуточные термы РЗИ, которые принимают участие в кросс-релаксации, указать трудно.

Кристаллы Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 и Gd_2SiO_5 , принадлежащие к семейству оксиортосиликатов с общей формулой $RE_2(SiO_4)O$ ($RE = Y, La, Gd, \dots, Lu$), обладают высоким оптическим качеством, широким диапазоном прозрачности и позволяют вводить в них достаточно высокий процент ионов примеси без ухудшения их оптического совершенства. На основе кристаллов оксиортосиликатов ведется интенсивный поиск новых лазерных и сцинтилляционных материалов. В настоящей работе с целью изу-

чения влияния рассогласования резонанса на эффективность возбуждения антистоксовой 3P_0 -флуоресценции примесных ионов Pr^{3+} были исследованы кристаллы $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ (YSO:Pr), $Lu_2SiO_5:Pr^{3+}$ (LSO:Pr), $Gd_2SiO_5:Pr^{3+}$ (GSO:Pr) при нерезонансной лазерной накачке ($\lambda_{ex} = 0.532$ мкм). В представленном ряде кристаллов относительное расположение термов и параметры их кристаллического расщепления незначительно варьируются [15–18]. Установлены температурная и концентрационная зависимости интенсивности флуоресценции на переходах ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ и ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ примесных ионов Pr^{3+} . Показано, что насыщение интенсивности антистоксовой 3P_0 -флуоресценции при изменении концентрации примесных ионов в кристалле YSO:Pr связано с тушением 1D_2 -терма. В зависимости от способа возбуждения терма 1D_2 имеют место два механизма его концентрационного тушения.

2. Экспериментальная техника и объекты исследования

Кристаллы YSO:Pr, LSO:Pr и GSO:Pr были выращены методом Чохральского из иридиевых тиглей. В кристалле YSO:Pr атомная концентрация празеодима составляла 0.3 %, 0.6 % и 1.8 %, а в кристаллах LSO:Pr и GSO:Pr – 0.3 %. Кристаллы YSO:Pr, LSO:Pr и кристалл GSO:Pr принадлежат к разным структурным типам [19, 20]. Это в первую очередь отражают параметры их элементарных ячеек: $a = 14.43 \text{ \AA}$, $b = 10.41 \text{ \AA}$, $c = 6.733 \text{ \AA}$, $\beta = 122.13$ угл. град, $V = 856.1 \text{ \AA}^3$ (YSO), $a = 14.33 \text{ \AA}$, $b = 10.32 \text{ \AA}$, $c = 6.671 \text{ \AA}$, $\beta = 122.3$ угл. град, $V = 833.8 \text{ \AA}^3$ (LSO), $a = 9.16 \text{ \AA}$, $b = 7.09 \text{ \AA}$, $c = 6.83 \text{ \AA}$, $\beta = 107.58$ угл. град, $V = 422.9 \text{ \AA}^3$ (GSO) [19, 20]. В элементарной ячейке исследуемых кристаллов имеются два типа неэквивалентных катионных узлов со специфической структурой кристаллического поля лигандов [15–18]. Поэтому в кристаллах YSO:Pr, LSO:Pr и GSO:Pr наблюдаются два типа оптических центров Pr^{3+} с разным расщеплением термов [15–18].

В экспериментах с нерезонансной накачкой использовалась вторая гармоника излучения одномодового квазинепрерывного YAG:Nd-лазера с модуляцией добротности резонатора. Частота следования лазерных импульсов составляла 6 кГц при средней мощности излучения второй гармоники 0.4 Вт. Излучение фокусировалось на кристалл линзой с фокусным расстоянием 15 см. Для получения низких температур использовались стандартные возможности азотного оптического криостата, а для получения температур выше 300 К – стабилизированный омический нагрев образцов. Система омического нагрева была смонтирована в азотном оптическом криостате. Благодаря этому измерения проводились во всем температурном интервале без дополнительной юстировки схемы регистрации.

Спектры поглощения и флуоресценции исследуемых кристаллов регистрировались с помощью решеточного монохроматора МДР-24 приемником ФЭУ-100 в режиме счета фотонов. Кривые затухания флуоресценции измерялись с использованием методики корреляционного счета одиночных фотонов [21]. Селективное возбуждение оптических центров Pr^{3+} первого типа с расщеплением терма на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ осуществлялось излучением непрерывного Ar^+ -лазера с внешним акустооптическим модулятором.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для двух оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO:Pr , LSO:Pr и GSO:Pr относительное расположение термов 3H_4 , 1D_2 , 3P_0 и 3P_1 и энергетические параметры их расщепления под действием кристаллического поля хорошо известны [15–18]. Уровень 3H_4 является термом основного состояния ионов Pr^{3+} . Термы 1D_2 , 3P_0 и 3P_1 определяют поглощение примесных ионов Pr^{3+} в оптическом диапазоне [5, 6, 15–17]. Лазерное излучение накачки с $\lambda_{\text{ex}} = 0.532$ мкм попадает в область прозрачности исследуемых кристаллов (рис.2). Разность энергий фотонов лазерного излучения и ближайшего терма 3P_0 оптических центров Pr^{3+} первого и второго типов в трех исследуемых кристаллах составляет соответственно 1745 и 1914 см^{-1} (YSO), 1688 и 1878 см^{-1} (LSO), 1877 и 1974 см^{-1} (GSO) (рис.2). Полученные энергии превышают таковую в кристалле $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$ [11]. Энергетический интервал между термами 1D_2 и 3P_0 для двух оптических центров в среднем составляет порядка 5000 см^{-1} [15–18]. Расщепление терма основного состояния 3H_4 под действием кристаллического поля равно ~ 400 см^{-1} [15–17]. Следовательно, даже учет его штарковских компонент не может обеспечить поглощение исследуемых кристаллов на длине волны 0.532 мкм. В отличие от случая, описанного в [11], частота лазерного излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 0.532$ мкм в кристаллах YSO:Pr и LSO:Pr резонансна переходу ${}^3H_5 \rightarrow {}^3P_0$ (рис.1). В связи с этим возможно эффективное возбуждение излучением лазерной накачки примесных ионов Pr^{3+} , оказавшихся в состоянии 3H_5 (см. рис.1,б).

Несмотря на приведенные факты, после достижения плотностью мощности накачки определенного порогового значения (~ 10 Вт/см²), практически одинакового для всех кристаллов, их поглощение на длине волны 0.532 мкм резко возрастало. Это сопровождалось появлением флуоресценции примесных ионов Pr^{3+} в стоксовой и антистоксовой области по отношению к лазерной линии (рис.3). Наблюдаемую флуоресценцию легко идентифицировать, используя данные [15–18]. Антистоксова флуоресценция обусловлена оптическими переходами с воз-

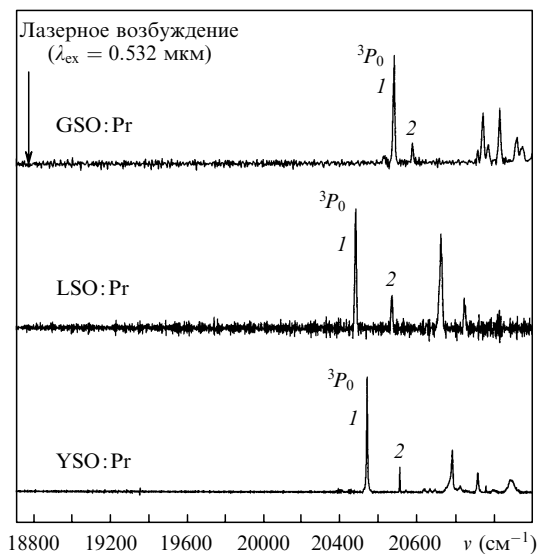


Рис.2. Участки спектров поглощения исследуемых кристаллов в области ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ -переходов для Pr^{3+} -центров первого (1) и второго (2) типов. Стрелкой показано положение лазерной линии.

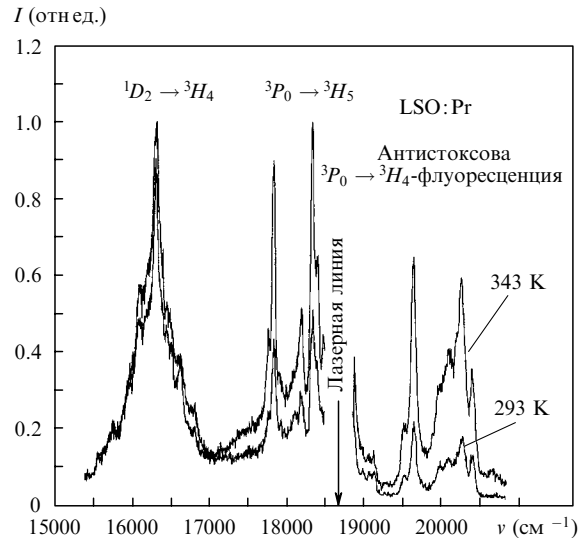


Рис.3. Флуоресценция примесных ионов кристалла LSO:Pr при нерезонансной накачке с плотностью мощности выше пороговой.

бужденного терма 3P_0 на терм основного состояния 3H_4 примесных ионов Pr^{3+} (рис.1,а). Оптические переходы ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ порождают спектр в стоксовой области лазерной линии (рис.3). Флуоресценция в стоксовой области спектра определяется оптическими переходами ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (см. рис.1,а).

В исследуемых кристаллах YSO:Pr , LSO:Pr и GSO:Pr при нерезонансном лазерном возбуждении наблюдалась флуоресценция только для оптических центров Pr^{3+} первого типа [15–18]. Это связано с двумя факторами: для терма 3P_0 оптических центров Pr^{3+} первого типа условия резонанса лучше, концентрация оптических центров Pr^{3+} первого типа существенно выше [18]. В результате неравномерного заселения примесными ионами неэквивалентных катионных узлов в элементарной ячейке оксифторсилкатов [18] на оптические центры первого типа приходится 70 % от общего числа примесных ионов [18].

Таким образом, аналогично [11] в кристаллах YSO:Pr , LSO:Pr и GSO:Pr имеет место ап-конверсия фотонов лазерной накачки за счет заселения 3P_0 -состояния примесных ионов. Эффективность этого процесса практически одинакова для всех исследуемых кристаллов и не зависит от рассогласования частот излучения накачки и оптического перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ (см. рис.1,а и 2).

Интенсивность ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ флуоресценции примесных ионов Pr^{3+} слабо зависела от температуры (рис.3). В то же время сигнал антистоксовой флуоресценции существенно зависел от нее. При повышении температуры кристаллов YSO:Pr и LSO:Pr интенсивность их ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ -флуоресценции возрастала сильнее в сравнении с интенсивностью ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$ -флуоресценции (рис.3). Для кристалла GSO:Pr эта закономерность выражалась существенно слабее. В отличие от [11] нам не удалось зарегистрировать наблюдаемый эффект при азотных температурах. Антистоксова 3P_0 -флуоресценция исчезала при температуре $T = 250$ К. Видимо, это связано с большей отстройкой частоты лазерного излучения накачки от частоты оптического перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$. При понижении температуры в интервале 300–250 К, интегральная интенсивность антистоксовой флуоресценции кристаллов падала по экспоненциальному закону $I \sim \exp[-\Delta/(kT)]$,

где энергия активации $\Delta = 1941 \text{ см}^{-1}$ (YSO:Pr), 2581 см^{-1} (LSO:Pr) и 1310 см^{-1} (GSO:Pr). Происхождение таких значений пока не ясно. Уместны только следующие рассуждения. Энергию активации можно попытаться связать с термическим заселением уровня 3H_5 . Однако это противоречит экспериментальным данным, т. к. положение терма 3H_5 по отношению к терму основного состояния 3H_4 примесных ионов Pr^{3+} практически одинаково для всех исследуемых кристаллов [15]. Сам интервал энергий между уровнями 3H_4 и 3H_5 достаточно велик ($\sim 2000 \text{ см}^{-1}$), чтобы изменение температуры в диапазоне 250–300 К существенно повлияло на населенность терма 3H_5 . Полученные энергии активации также нельзя связать с термоактивацией штарковских компонент термов 3H_5 и 3H_4 , т. к. их расщепление под действием кристаллического поля существенно меньше [15–18].

Интегральная интенсивность антистоксовой флуоресценции кристаллов нелинейно зависела от плотности мощности возбуждающего лазерного излучения (рис.4,а). Наиболее отчетливо это проявлялось для кристалла YSO:Pr, содержащего 0.3 % примесных ионов. При получении зависимости, представленной на рис.4,а, лазерное излучение фокусировалось на поверхность кристалла. При этом его плотность мощности превышала пороговую. Затем лазерное излучение ослаблялось с по-

мощью набора калиброванных нейтральных фильтров с известной оптической плотностью. Из рассмотрения экспериментальных данных, представленных на рис.4,а следует, что их удовлетворительно можно аппроксимировать квадратичной зависимостью.

В [11] не указана концентрация примесных ионов Pr^{3+} , для которой наблюдалось исследуемое явление. Однако, с другой стороны, предлагаемое в [11] объяснение базируется на кросс-релаксации энергии возбуждения примесных ионов, которые должны взаимодействовать друг с другом. Следовательно, для наблюдаемого явления характерна существенная концентрационная зависимость. Для проверки этого была исследована интегральная интенсивность антистоксовой флуоресценции в кристаллах YSO:Pr с изменяющейся концентрацией ионов празеодима (0.3 %, 0.6 % и 1.8 %). Возбуждение кристаллов осуществлялось при фиксированной плотности мощности лазерной накачки. Мы не получили квадратичную зависимость интенсивности антистоксовой флуоресценции от концентрации примесных ионов (рис.4,б). На рис.4,б просматривается ее явное насыщение. Одной из причин такого насыщения может быть концентрационное тушение [12, 22].

С целью подтверждения или опровержения этого предположения были получены кривые затухания 3P_0 -флуоресценции оптических центров Pr^{3+} первого типа при их селективном возбуждении. Для любой концентрации примесных ионов Pr^{3+} (0.3 %, 0.6 % и 1.8 %) в кристалле YSO:Pr кривые затухания $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ -флуоресценции хорошо описывались одноэкспоненциальным законом с константой затухания 2.1 мкс в широком интервале температур (80–300 К). Следовательно, в заданном диапазоне концентраций тушение 3P_0 -состояния примесных ионов Pr^{3+} отсутствует [14, 22].

В кристалле $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ тушение 3P_0 -состояния наблюдалось при более высокой концентрации ионов Pr^{3+} (20 %) [14]. Предлагаемая в [14] схема кросс-релаксации, которая приводит к тушению 3P_0 -флуоресценции, показана на рис.1,в. В соответствии с ней имеет место эффективное заселение 3H_6 -состояния ионов Pr^{3+} . Дальнейшая кросс-релаксация энергии возбуждения терма 3H_6 уже, согласно [11], может породить два возбужденных иона Pr^{3+} в состоянии 3H_5 . Как упоминалось ранее, оба иона в этом случае могут быть переведены излучением накачки в возбужденное состояние 3P_0 [11]. Но, по нашим данным, в кристалле YSO:Pr тушение 3P_0 -состояния примесных ионов отсутствует во всем диапазоне исследуемых концентраций. Поэтому представляет интерес исследовать и проанализировать тушение 1D_2 -состояния примесных ионов Pr^{3+} . Состояние 1D_2 может быть одним из промежуточных электронных состояний, которые задействованы в процессе безызлучательной релаксации и при многоступенчатом возбуждении терма 3P_0 .

Действительно, при концентрации примесных ионов выше 0.3 % в кристалле YSO:Pr происходит тушение 1D_2 -состояния [23]. Дополнительно нами было установлено, что в зависимости от способа возбуждения и концентрации ионов Pr^{3+} существуют два разных механизма тушения 1D_2 -состояния. При определенных условиях оба механизма действуют одновременно, но можно реализовать условия, когда действует только один из них. Последний случай имеет место при селективном возбуждении оптических центров Pr^{3+} на переходе $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ [23]. При этом наблюдается только их собственная флу-

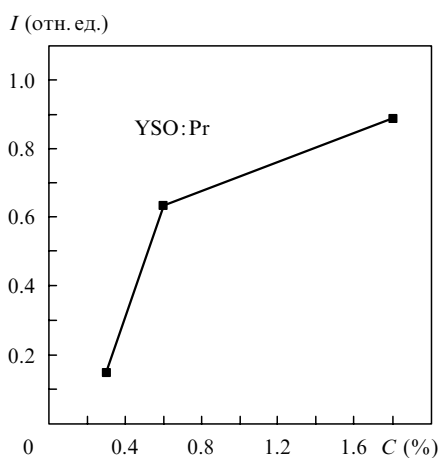
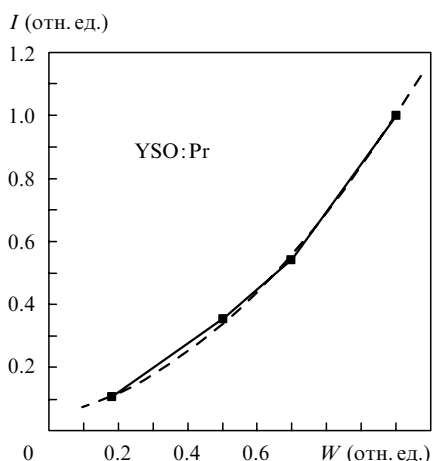


Рис.4. Изменение интегральной интенсивности антистоксовой 3P_0 -флуоресценции I примесных ионов в кристалле YSO:Pr при изменении плотности мощности возбуждающего лазерного излучения W (а) и атомной концентрации примесных ионов C (б). Штриховая кривая – аппроксимация экспериментальных данных квадратичной зависимостью.

оресценция [23]. В интервале температур 1.5–80 К и при концентрации Pr^{3+} , равной 0.3 %, затухание ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ -флуоресценции оптических центров Pr^{3+} обоих типов экспоненциально и характеризуется временной константой $\tau_1 = 108$ и 145 мкс [23]. Однако для концентраций 0.6 % и 1.8 % наблюдается прогрессирующее отклонение кривых затухания от экспоненциальной зависимости [23]. В [23] рассматривался механизм тушения 1D_2 -флуоресценции, связанный с переносом энергии на димеры, однако флуоресценция димеров не наблюдалась. Не исключена возможность тушения в результате кросс-релаксации энергии возбуждения терма 1D_2 примесных ионов Pr^{3+} [12–14]. Однако нижняя штарковская компонента терма 1D_2 (16507 см^{-1}) не может возбуждаться двумя квантами, что обусловлено расположением промежуточных термов Pr^{3+} , лежащих ниже 1D_2 -терма [15–18]. Поэтому механизм тушения 1D_2 -флуоресценции оптических центров Pr^{3+} в кристалле $\text{YSO}:\text{Pr}$ в случае возбуждения на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ остается невыясненным.

Иной механизм тушения 1D_2 -флуоресценции оптических центров Pr^{3+} первого типа в кристалле $\text{YSO}:\text{Pr}$ реализуется, если 1D_2 -состояние заселяется в результате внутрицентральной безызлучательной ${}^3P_0 \rightarrow {}^1D_2$ -релаксации, т. е. после возбуждения терма 3P_0 . Так, при $T = 80$ К и селективном возбуждении терма 3P_0 оптических центров Pr^{3+} первого типа (рис.1,а) наблюдалась 1D_2 -флуоресценция оптических центров Pr^{3+} второго типа (рис.5) даже при общей концентрации примесных ионов 0.3 %. Флуоресценция с уровня 1D_2 оптических центров второго типа исчезает при охлаждении кристалла до $T = 1.5$ К. Таким образом, спектры (рис.5) указывают на перенос энергии от оптических центров Pr^{3+} первого типа (доноров) к оптическим центрам второго типа, играющим роль акцепторов энергии электронного возбуждения. Это подтверждают и кривые затухания 1D_2 -флуоресценции обоих оптических центров. Для оптических

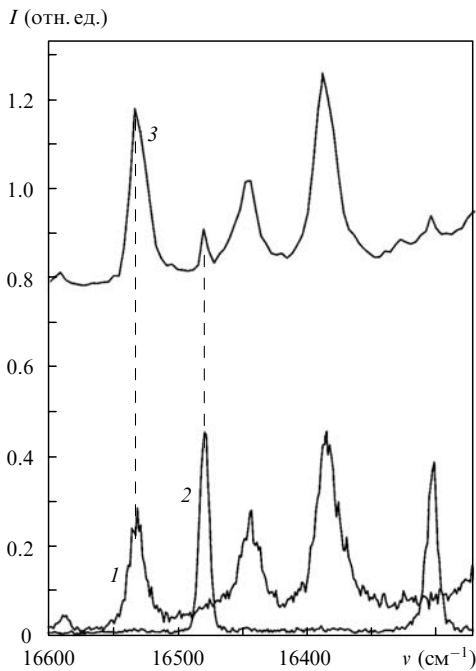


Рис.5. Спектры флуоресценции кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}$ при селективном возбуждении неэквивалентных оптических центров первого типа на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ (1), второго типа на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ (2) и первого типа на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ (3).

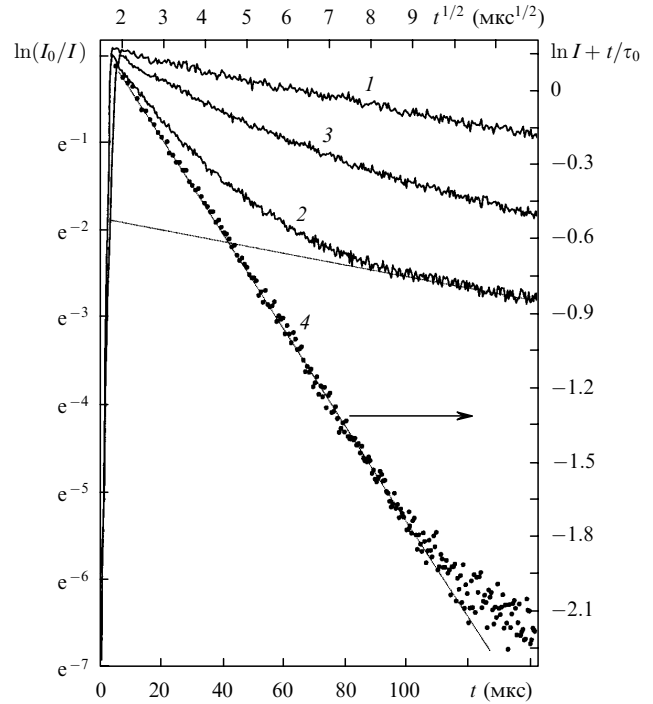


Рис.6. Кривые затухания 1D_2 -флуоресценции для двух типов оптических центров в кристалле $\text{YSO}:\text{Pr}$ (0.3 % Pr^{3+}): первого типа при $T = 1.5$ (1) и 80 К (2), второго типа при $T = 80$ К (3), а также результаты аппроксимации кривой 2 (4).

центров первого типа кривая затухания значительно отклоняется от экспоненциальной зависимости, а кривая затухания оптических центров второго типа имеет более пологий участок нарастания (рис.6).

Для определения типа мультипольного взаимодействия между неэквивалентными оптическими центрами Pr^{3+} была проведена аппроксимация кривой затухания флуоресценции оптических центров первого типа с помощью уравнения [14, 24]

$$\ln I_d + \frac{t}{\tau_0} = \ln I_0 - \frac{4\pi}{3} n_a R_{\min}^3 (w_{da} t)^{3/S} \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right), \quad (1)$$

где I_d – интенсивность флуоресценции донора; τ_0 – время радиационного затухания 1D_2 -флуоресценции; I_0 – интенсивность свечения в начальный момент времени $t = 0$; n_a – число акцепторов на единицу объема, которое эквивалентно числу оптических центров Pr^{3+} второго типа; R_{\min} – минимальное расстояние между неэквивалентными ионами Pr^{3+} в кристаллической решетке; w_{da} – константа скорости переноса; Γ – гамма-функция; S принимает значения 6, 8 или 10 в зависимости от типа мультипольного взаимодействия (диполь-дипольного, диполь-квадрупольного или квадруполь-квадрупольного соответственно).

Из уравнения (1) следует, что зависимость $\ln I_d + t/\tau_0$ от $t^{3/S}$ должна быть прямолинейной при правильном выборе значения S . Лучшая аппроксимация кривой свечения донора была достигнута при $S = 6$ для диполь-дипольного взаимодействия (рис.6, кривая 4). Угол наклона прямой линии позволяет определить константу скорости переноса. При общей концентрации ионов Pr^{3+} , равной 0.3 %, концентрация оптических центров второго типа составляет $6.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что эквивалентно n_a .

Минимальное расстояние между неэквивалентными ионами Pr^{3+} в решетке YSO составляет 3.403 Å. Следовательно, исходя из угла наклона прямой, на которую ложатся экспериментальные точки кривой 4, можно получить численную оценку константы скорости переноса: $w_{\text{da}} = 2.5 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. С другой стороны, участок нарастания интенсивности свечения акцепторов (рис.6, кривая 3) также отражает перенос энергии возбуждения, а его характерный временной масштаб связан с w_{da} . Максимум кривой 3 достигается при $t \sim 10^{-5} \text{ с}$, и обратная величина этого значения может дать оценку скорости переноса ($w_{\text{da}} \sim 10^5 \text{ с}$). Учитывая тот факт, что при оценке w_{da} с использованием соотношения (1) точное значение n_a неизвестно, полученные два числовых значения w_{da} удивительно хорошо согласуются.

Следовательно, тушение 1D_2 -состояния примесных центров Pr^{3+} первого типа приводит к эффекту насыщения интенсивности антистоксовой флуоресценции при возрастании концентрации примесных ионов (рис.4,б). Согласно механизму, предложенному в [11], для эффективного возбуждения нерезонансной лазерной накачкой терма 3P_0 необходимо, чтобы в процессе его релаксации возникало два возбужденных иона Pr^{3+} в состоянии 3H_5 (рис.1,б). Это возможно в результате кросс-релаксации энергии 3H_6 -терма одного из двух взаимодействующих ионов Pr^{3+} . В этом случае условие $E_{^3H_6} \sim 2E_{^3H_5}$ хорошо выполняется.

В [11] не указан канал заселения терма 3H_6 . Это может быть и $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ -флуоресценция, и многокаскадная безызлучательная релаксация по промежуточным термам 1D_2 , 1G_4 , 3F_4 , 3F_3 и 3F_2 (см. рис.1,а). Влияние тушения терма 1D_2 на интенсивность антистоксовой 3P_0 -флуоресценции оптических центров первого типа в кристалле YSO:Pr означает, что 1D_2 -терм участвует в канале заселения терма 3H_5 . Действительно, в случае переноса энергии возбуждения между неэквивалентными оптическими центрами (рис.6) электронное возбуждение 1D_2 -терма оптических центров Pr^{3+} первого типа исчезает и нижележащие термы 3H_6 и 3H_5 уже не могут быть возбуждены. Пока не представляется возможным точно указать промежуточные термы ионов Pr^{3+} , участвующие в процессе кросс-релаксации энергии возбуждения терма 1D_2 , и канал заселения терма 3H_5 оптических центров Pr^{3+} первого типа, с участием которого возможно возбуждение антистоксовой 3P_0 -флуоресценции.

4. Заключение

Таким образом, в кристаллах YSO:Pr, LSO:Pr и GSO:Pr имеет место нерезонансное возбуждение антистоксовой 3P_0 -флуоресценции примесных ионов при достижении плотностью мощности лазерной накачки с $\lambda = 0.532 \text{ мкм}$ определенного порогового значения ($\sim 10 \text{ Вт/см}^2$). Интегральная интенсивность антистоксовой 3P_0 -флуоресценции является нелинейной функцией от плотности мощности излучения накачки. Точная квадратичная зависимость не реализуется в результате тушения 1D_2 -терма оптических центров Pr^{3+} первого типа. Для исследуемых кристаллов эффективность возбуждения антистоксовой флуоресценции не зависит от рассогласо-

вания резонанса между частотами лазерного излучения накачки и ближайшего оптического перехода $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ примесных ионов Pr^{3+} .

Остается неясным, почему интенсивность антистоксовой 3P_0 -флуоресценции примесных ионов в исследуемых кристаллах имеет значительную температурную зависимость в узком температурном интервале (250–300 К) и, более того, почему от температуры зависит интенсивность $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ - и $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ -флуоресценции, а интенсивность $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ -флуоресценции изменяется незначительно (рис.3). Насыщение интенсивности антистоксовой 3P_0 -флуоресценции связано с тушением 1D_2 -терма оптических центров Pr^{3+} первого типа. Концентрационное тушение этого терма обусловлено действием двух механизмов: ферстеровского, связанного с переносом энергии возбуждения 1D_2 -терма на оптические центры Pr^{3+} второго типа, и другого механизма, предположительно связанного с кросс-релаксацией энергии возбуждения 1D_2 -терма с участием оптических центров Pr^{3+} только первого типа.

- Huber G., Bar S., Heumann E., Kuck S., Scheife H. *Proc. II Int. Symp. on Laser, Scintillator and Nonlinear Optical Materials* (Lyon, France, 2000, Session 3, talk 2).
- Formaliero V., Mix E., Peters V., Petermann K., Huber G. *Crystal Research and Technology*, **31**, 255 (1999).
- Lenth W., Macfarlane R.M. *J. Luminescence*, **45**, 346 (1990).
- Auzel F. *J. Luminescence*, **45**, 341 (1990).
- Kaplyanskii A.A., Macfarlane R.M. *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions* (Amsterdam: North-Holland, 1987).
- Каминский А.А. *Физика и спектроскопия кристаллов* (М.: Наука, 1986).
- Hirao K., Higuchi M., Soga N. *J. Luminescence*, **60&61**, 115 (1994).
- Ju J.J., Ro J.H., Cha M. *J. Luminescence*, **87&89**, 1045 (2000).
- Malinowski M., Joubert M.F., Jacquier B. *J. Luminescence*, **60&61**, 179 (1994).
- Kim S.I., Yun S.I. *J. Luminescence*, **60&61**, 233 (1994).
- Case V.E., Koch M.E., Kueny A.W. *J. Luminescence*, **45**, 351 (1990).
- Ткачук А.М. *Оптика и спектроскопия*, **68**, 1324 (1990).
- Hegarty J., Huber D.L., Yen W.M. *Phys. Rev. B*, **23**, 6271 (1981).
- Hegarty J., Huber D.L., Yen W.M. *Phys. Rev. B*, **25**, 5638 (1982).
- Малюкин Ю.В., Борисов Р.С., Жмурич П.Н., Знаменский Н.В., Манькин Э.А., Орлов Ю.В., Петренко Е.А., Юкина Т.Г. *Физика низких температур*, **27**, 780 (2001).
- Малюкин Ю.В., Борисов Р.С., Жмурич П.Н., Знаменский Н.В., Манькин Э.А., Орлов Ю.В., Петренко Е.А., Юкина Т.Г. *Физика низких температур*, **26**, 1207 (2000).
- Знаменский Н.В., Манькин Э.А., Орлов Ю.В., Петренко Е.А., Юкина Т.Г., Малюкин Ю.В., Борисов Р.С., Жмурич П.Н., Лебедево А.Н., Гринев Б.В. *ЖЭТФ*, **120**, № 2 (8), 420 (2001).
- Малюкин Ю.В., Жмурич П.Н., Лебедево А.Н., Шолкина М.А., Гринев Б.В., Знаменский Н.В., Манькин Э.А., Орлов Ю.В., Петренко Е.А., Юкина Т.Г. *Физика низких температур*, **28**, 73 (2002).
- Максимов Б.А., Харитонов Ю.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. *Кристаллография*, **15**, 926 (1970).
- Ананьева Г.В., Коровкин А.М., Меркулова Т.И., Морозов А.М., Петров В.М., Савинова И.Р., Старцев В.Р., Феофилов П.П. *Неорганические материалы*, **17**, 1037 (1981).
- O'Connor D.V., Phillippe D. *Time-Correlated Single Photon Counting* (New York: Acad. Press, 1984).
- Agranovich V.M., Galanin M.D. *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter* (Amsterdam: North-Holland, 1982).
- Малюкин Ю.В., Жмурич П.Н., Гринев Б.В., Знаменский Н.В., Манькин Э.А., Петренко Е.А., Юкина Т.Г. *Физика низких температур*, **28**, 1253 (2002).
- Inokuti M., Hirayama F. *J. Chem. Phys.*, **43**, 1978 (1965).