

ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РУБИНА ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

З. Л. Моргенштерн и В. Б. Неуструев

Разработана методика прецизионного измерения выхода люминесценции рубина при резонансном возбуждении, обеспечивающая точность не хуже 1%. Измерения, проведенные в температурном интервале 80—300° К для 10 образцов рубина, показали, что температурное тушение в рубине начинается при ~200° К и идет вначале через уровень 2T_1 . При комнатной температуре для лучших кристаллов выход $\eta(R) \approx 0.98$. Обнаружен низкотемпературный спад выхода, начинающийся при ~120—140° К. При 80° К для лучших из измеренных кристаллов $\eta(R) \approx 0.96-0.98$. Для кристаллов с повышенной (по сравнению с лазерной) концентрацией хрома или с центрами окраски наблюдается также общее снижение выхода. Низкотемпературный спад и общее снижение выхода можно объяснить передачей энергии с квантовыми потерями на обменносвязанные пары ионов Cr^{3+} или на центры окраски.

Введение

Любой механизм возбуждения люминесценции рубина обычно заканчивается переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, дающем излучение в R -линиях. Поэтому потери, присущие именно этому переходу, будут определять верхнюю границу выхода люминесценции рубина при любом виде возбуждения. Несмотря на важность этой величины, данные о непосредственных измерениях выхода резонансной люминесценции весьма ограничены. В [1] был измерен выход при возбуждении в R -линиях ($\eta(R)$) для кристалла с концентрацией хрома 0.05% при комнатной температуре. Авторы использовали метод интегрирующей сферы и получили значение $\eta(R) = 0.94$ с точностью ~10%. В [2] приводятся данные для $\eta(R)$ рубина с концентрацией хрома 0.28%, полученные путем сравнения с квантовым выходом при возбуждении в U -полосе ($\eta(U)$), который был измерен с помощью сферы. При комнатной температуре для исследованного кристалла в [2] было получено значение $\eta(R) = 1 \pm 0.1$. В [2] также приводятся данные по зависимости $\eta(R)$ от температуры. Показано, что в области 200—450° К выход от температуры не зависит, выше начинается падение выхода, связанное с температурным тушением. Из температурного хода интенсивностей излучения и поглощения, приведенных в [2] (рис. 7), можно сделать заключение о некотором снижении выхода в диапазоне 180—100° К. Однако автор [2] этот эффект не обсуждает, так как считает, что он связан с неточным измерением поглощения. Из других данных следует, видимо, что выход при резонансном возбуждении не должен падать с понижением температуры. Так в [3] авторы исследовали температурную зависимость квантового выхода люминесценции рубина при возбуждении в U -полосе и обнаружили (с точностью $\pm 5\%$) постоянство выхода в области 77° К—240° С. С ростом температуры происходит лишь перераспределение в спектре излучения (начиная от комнатной температуры падает доля излучения, приходящаяся на R -линии). Если вероятность перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$ от температуры не зависит, то из постоянства выхода при возбуждении в U -полосе, наблюдаемом в [3], следует постоянство выхода при резонансном возбуждении. Однако если учесть, что существует также обратный

переход ${}^2E \rightarrow {}^4T_2$ [4], вероятность которого с понижением температуры падает, то из постоянства выхода при U -возбуждении можно сделать заключение, что выход при резонансном возбуждении с понижением температуры должен уменьшаться. С другой стороны, в работе [5] показано, что при температурах 20 и 77° К для R -линий имеет место детальный баланс (с точностью $\pm 5\%$), т. е. при этих температурах поглощение и излучение равны, или, иными словами, выход при резонансном возбуждении равен единице.

Таким образом, из имеющихся данных можно лишь сделать вывод, о том, что выход резонансной люминесценции рубина высок (~ 1) как при комнатной, так и при низких температурах. Однако насколько он отличается от единицы и изменяется ли при понижении температуры и при каких условиях, как влияет концентрация хрома, качество кристалла — эти вопросы требуют специального исследования.

В настоящей работе мы измерили температурную зависимость квантового выхода резонансной люминесценции рубина в интервале 80—300° К. Примененная нами методика обеспечивала точность измерений существенно более высокую, чем в предыдущих исследованиях.

Методика измерений и расчета

Кристалл рубина в металлическом держателе в фотометрической сфере (диаметр 120 мм), покрытой изнутри окисью магния, помещался в специальный сосуд, выполненный из пенопласта (рис. 1), и устанавливался на выходе монохроматора ДСФ-12. Входное и выходное отверстия шара изо-

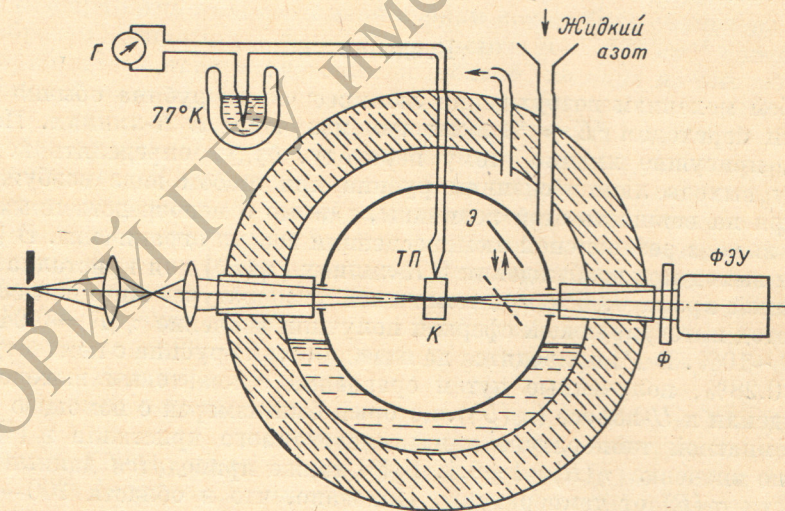


Рис. 1. Схема установки для измерения выхода люминесценции рубина при резонансном возбуждении.

лировались от окружающей среды с помощью стеклянных световодов. Жидкий азот заливался в зазор между сферой и пенопластом, температура кристалла регистрировалась термопарой.

Свет из монохроматора (спектральная ширина щелей $\sim 1 \text{ \AA}$) проходил через кристалл, попадал на ФЭУ, усиливался и регистрировался с помощью ЭПП-09. В этом случае записывалась кривая пропускания образца (рис. 2, кривая 1). Второе измерение делалось при введённом в пучок света экране (Э), установленном после кристалла. В этом случае ФЭУ регистрировал свет, прошедший через кристалл и затем рассеянный экраном и поверхностью сферы, а также свет люминесценции кристалла, рассеянный поверхностью сферы. Если при возбуждении в R -линиях квантовый выход люминесценции рубина равен единице, то «кривая пропускания»

ния» при введенном экране будет представлять собой прямую линию, так как каждый поглощенный квант будет компенсироваться излученным. Если выход отличается от единицы, то в области R -линий на графике появятся характерные провалы, тем большие, чем сильнее это отличие (рис. 2, кривая 2). В этом смысле метод является нулевым и очень чувствительным. Так, отличие выхода от единицы на 1% можно уверенно зарегистрировать.

В этом методе, так же как и в [1], не требуется третьего измерения для определения падающего на кристалл светового потока (E_0), так как последний измеряется в тех же опытах в области прозрачности кристалла. Из двух измерений (без экрана и с экраном) получаются величины: пропускание ($\sigma_{\text{п}} = b/a$) и величина, зависящая от выхода, назовем ее условно «люминесценцией» ($\sigma_{\text{л}} = b'/a'$). Величины $\sigma_{\text{п}}$ и $\sigma_{\text{л}}$ определяют значение выхода η .

Для получения точной формулы для расчета выхода нужно учесть следующие обстоятельства.

1. Отраженный от кристалла свет будет иметь различное значение в области прозрачности рубина и в области максимального поглощения, так как в этой области отражение от задней поверхности кристалла ослаблено, т. е. отраженный свет будет зависеть от поглощения. При измерениях с экраном, в зависимости от того, выходит ли отраженный свет из шара, или нет, значения $\sigma_{\text{л}}$ будут различны. Кристалл следует устанавливать так, чтобы отраженный свет не выходил из шара, тогда его можно легко учесть в расчете.¹

2. В измерениях $\sigma_{\text{л}}$ свет, прошедший через кристалл, и свет люминесценции будут регистрироваться с различной эффективностью, если коэффициент диффузного отражения экрана \mathcal{E} (p) отличен от единицы, ибо прошедший свет еще до рассеяния в сфере претерпевает отражение от экрана, а свет люминесценции не претерпевает.

3. Свет, прошедший через кристалл, и люминесценция будут регистрироваться с различной эффективностью, если чувствительность ФЭУ в области излучения рубина непостоянна.

С учетом всего вышеизложенного получаем для выхода выражение

$$\eta = \frac{S_R [\sigma_{\text{л}} [r [1 + (1-r)^2] + p (1-r)^2] - (1-r)^2 \sigma_{\text{п}} p + r [1 + (1-r)^2 \sigma_{\text{п}}^2]]}{S_{\lambda} [(1-r) [1 - r (1-r) \sigma_{\text{п}}^2 - (1-r) \sigma_{\text{п}}]}}, \quad (1)$$

где r и p — коэффициенты в области R -линий отражения рубина и диффузного отражения экрана \mathcal{E} соответственно.

Выражение (1) можно представить в удобном для дальнейшего расчета виде

$$\eta = \frac{S_R [\sigma_{\text{л}} - \sigma_{\text{п}}]}{S_{\lambda} [1 - \sigma_{\text{п}}]} + \Delta\eta, \quad (2)$$

где $\Delta\eta$ — аддитивная добавка, зависящая от r , p и $\sigma_{\text{п}}$. Величина $\Delta\eta$ была вычислена при $r=0.0764$ и $p=0.99$ (согласно [6]) для значений $0 < \sigma_{\text{п}} < 0.8$ и соответствующая поправка учитывалась при вычислении величины η .

¹ Отраженный свет можно также учесть, если он целиком выходит из шара. Экспериментально оказалось удобнее осуществлять установку первого рода, поэтому расчет сделан для случая, когда отраженный свет не выходит из шара. Отметим, что значения $\sigma_{\text{п}}$ не зависят от установки кристалла.

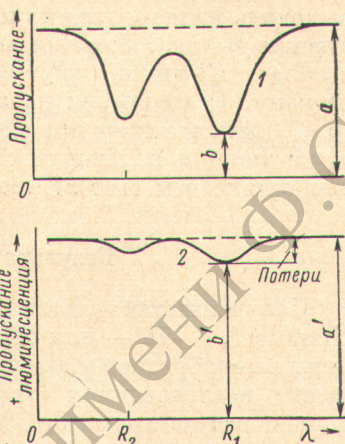


Рис. 2. Спектральная зависимость в области R -линий.

1 — пропускание, $\sigma_{\text{п}} = b/a$; 2 — «люминесценция», $\sigma_{\text{л}} = b'/a'$.

Поправка на неравномерную чувствительность ФЭУ в области спектра излучения рубина, S_R/S_λ , была вычислена из данных о спектральном распределении чувствительности ФЭУ² и проведенных нами измерений спектра излучения исследованных образцов рубина. Поскольку эта поправка зависит от температуры, измерения спектра излучения были проведены при 300 и 80° К. Величина S_R/S_λ при температуре 300° К составляла 1.05, при 80° К — 1.08. Значения для промежуточных температур были получены посредством линейной интерполяции.

Точность значения η , определяемая точностью измерения σ_x и величиной σ_n ($\delta\eta = \delta\sigma_x / (1 - \sigma_n)$), оценивается нами в $\pm 1\%$.

При этом следует отметить, что возможные методические ошибки измерений могут привести только к завышению полученных значений выхода. Так, если отраженный от рубина свет будет частично или полностью выходить из шара, это приведет к кажущемуся возрастанию σ_x и соответственно выхода. При выходе, равном единице, вместо прямой в этом случае в области R-линий будут зарегистрированы выбросы в противоположную сторону. Если потери на экране Э больше, чем мы приняли в расчете ($p < 0.99$), это тоже приведет к кажущемуся возрастанию выхода, так как прошедший и падающий свет будут регистрироваться с меньшей эффективностью, чем свет люминесценции.

Результаты измерений и обсуждение

Полученные результаты для 10 образцов рубина представлены на рис. 3. Кривые 1, 4–10 — для образцов, отрезанных от лазерных стержней (размеры всех образцов указаны на рис. 3). Кристалл № 2 измерялся в предыдущих исследованиях (эталон) [1, 7]. Кристалл № 3 (пластинка) имеет концентрацию хрома 0.13%, примерно в три раза превышающего лазерную. Кристаллы № 9 и 10 отрезаны от одного лазерного стержня; кристалл № 10 интенсивно окрашен γ -лучами (доза $\sim 10^6$ рентген, уменьшение концентрации ионов Cr^{3+} на $\sim 20\%$). Кристаллы № 7 и 8 окрашены (неравномерно) в тонком поверхностном слое; они были отрезаны от работавших длительное время лазерных стержней и не были затем обесцвечены. Кристаллы № 1, 4, 5, 6 и 9 центров окраски не имеют.

Из рис. 3 следует, что температурная зависимость выхода для всех кристаллов имеет область оптимальных значений, немного отличающуюся для различных образцов, приходящуюся примерно на 140–200° К. Выше этой температуры наблюдается небольшое падение выхода и при комнатной температуре ни один кристалл не имеет выхода, равный единице. Так, для кристалла № 2, измерявшегося в предыдущих работах, было получено значение $\eta^{300}(R) = 0.935$, хорошо согласующееся с полученным в [1] значением $\eta(R) = 0.94$.

Из полученных результатов следует, что температурное тушение резонансной люминесценции рубина начинается при $\sim 200^\circ$ К. Температурная зависимость выхода одинакова для R_1 - и R_2 -линий. Величины выхода для R_2 -линий либо совпадают в пределах ошибок измерений со значением η для R_1 -линий, либо имеют несколько (на 0.5–1%) более низкие значения.

Начало температурного тушения, полученное нами, хорошо согласуется с теоретическим расчетом, проведенным в [4].

Из полученных кривых температурной зависимости выхода мы определили энергию активации температурного тушения ϵ . Она оказалась равной 0.08 эв (среднее из 10 значений) с разбросом от 0.051 до 0.11, т. е. в 2.2 раза. Принимая во внимание слабое температурное тушение в интервале 200–300° К, такой разброс можно считать удовлетворительным. Согласно [4], температурное тушение с 2E -уровня идет через 4T_2 -уровень, т. е. через U -полосу. Энергетический зазор между R -линиями и U -полосой составляет 0.46 эв до центра U -полосы (550 нм) и 0.30 до бесфононной

² Авторы благодарны М. И. Эпштейну за измерение спектральной чувствительности применявшегося в этой работе образца ФЭУ-51.

линии 597 нм. Полученное нами существенно меньшее значение ϵ , по-видимому, свидетельствует о том, что в начале температурное тушение идет не через 4T_2 -уровень, а через какой-то другой уровень, расположенный на меньшем энергетическом расстоянии от 2E -уровня, чем 4T_2 . Это может быть 2T_1 -уровень, который дает в поглощении R' -линии. Этот уровень (его положение, расщепление на три компоненты и поляризация линий) был сначала рассчитан [8], а затем обнаружен экспериментально [9]. Переходы из основного состояния на подуровни этого уровня дают линии поглощения R'_1 , R'_2 и R'_3 при 15 190, 15 168 и 14 957 см^{-1} соответственно (при температуре жидкого гелия). В спектре поглощения исследованных нами кристаллов эти линии уверенно наблюдаются. Энергетическое расстояние уровня 2T_1 от 2E -уровня $\sim 550 \text{ см}^{-1}$ (~ 0.07 эв), что хорошо согласуется с полученной нами энергией активации температурного тушения

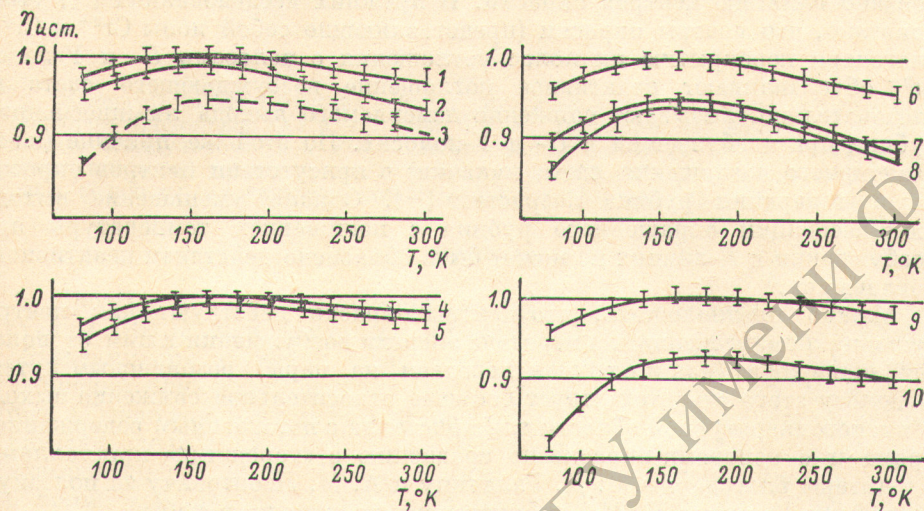


Рис. 3. Температурная зависимость выхода люминесценции рубина при резонансном возбуждении.

1 — лазерный кристалл ($\varnothing 12 \text{ мм}$, $l=20$, по фаске $d=10$); 2 — эталон ($\varnothing 8$, $l=18$); 3 — кристалл с концентрацией хрома 0.13% ($7.8 \times 7.8 \times 14.8$); 4 — кристаллы в корундовой оболочке ($\varnothing 10$, $\varnothing_p 8$, $l=20$); 5 — лазерный кристалл ($\varnothing 12$, $l=20$); 6 — лазерный кристалл ($\varnothing 12.5$, $l=20$); 7 — лазерный кристалл, окрашен по периферии ($\varnothing 12.5$, $l=20$); 8 — лазерный кристалл, окрашен по периферии ($\varnothing 12.5$, $l=20$); неокрашенный (9) и окрашенный γ -лучами (10); кристаллы, отрезанные от одного лазерного стержня ($\varnothing 12.5$, $l=27$).

(0.08 ± 0.03 эв). Таким образом, можно заключить, что начальная стадия тушения идет через этот уровень и что в ионе Cr^{3+} имеется отличная от нуля вероятность безызлучательного перехода с 2T_1 -уровня в основное состояние. Поскольку вероятность безызлучательного перехода ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ невелика (по нашим оценкам она на порядок ниже вероятности излучательного перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$), то при дальнейшем температурном росте (выше 300° K) начинает, по-видимому, работать и второй канал тушения через 4T_2 -уровень, и процесс идет так, как это рассматривается в [4].

Помимо температурного спада выхода нами обнаружено на всех кривых уменьшение выхода, начинающееся при $120\text{--}140^\circ \text{ K}$, растущее с понижением температуры. Величина этого спада наибольшая для окрашенного кристалла (при 80° K $\sim 12\%$), затем для кристалла с относительно большой концентрацией хрома и для частично окрашенных кристаллов (№ 10, 3, 8, 7) (рис. 3). Для «хороших» кристаллов, имеющих максимальное значение выхода 98—100%, падение выхода при 80° K составляет всего 3—5%, однако это выше ошибок наших измерений и эффект действительно имеет место.

Обращает на себя внимание более низкое значение выхода во всеисследованном температурном диапазоне для рубина с относительно большой концентрацией хрома (по сравнению с лазерной) и для частично или целиком окрашенных кристаллов.

Снижение выхода для кристалла с повышенной концентрацией хрома (0.13%) связано, вероятно, с передачей энергии возбуждения от одиночных ионов хрома к обменно связанным парам с соответствующими квантовыми потерями. Принято считать, что влияние пар на спектр начинает проявляться с концентрацией около 0.25% [10], однако пары, конечно, возникают и при более низких концентрациях. Так, по наблюдениям Г. Е. Архангельского, парамагнитное поглощение, обусловленное парами (квадратично растущее с концентрацией), уже можно наблюдать при концентрации хрома 0.04%. По-видимому, выход резонансной люминесценции рубина также оказывается чувствительным к присутствию пар.

Наконец, наименьшее значение выхода получено для кристалла, окрашенного γ -лучами ($\eta_{\max} = 92.8\%$), и несколько более высокое для частично окрашенных кристаллов (рис. 3). Здесь несомненно, что снижение выхода обязано влиянию центров окраски. В прежних исследованиях [11] было показано, что центры окраски (представляющие собой ионы Cr^{2+} и Cr^{4+}) благодаря перекрытию их полос поглощения с полосами U - и Y -ионов Cr^{3+} обуславливают неактивное поглощение возбуждающего света и, следовательно, вызывают снижение измеряемого выхода люминесценции рубина при возбуждении в U - и Y -полосах. По этой же причине (из-за неактивного поглощения света накачки) в присутствии центров окраски порог генерации рубина возрастает [12]. Однако уменьшение выхода люминесценции окрашенного рубина с понижением температуры при возбуждении в R -линиях не может быть объяснено действием неактивного поглощения.³

Можно предположить, что центры окраски действуют как центры тушения люминесценции, а передача энергии возбуждения к ним от ионов Cr^{3+} происходит (как и в случае передачи на пары) резонансным путем. В пользу этого свидетельствует большее относительное снижение выхода в низкотемпературной области для кристалла с повышенным содержанием хрома и с центрами окраски по сравнению с «хорошими» кристаллами.

Авторы благодарны М. Д. Галанину и А. М. Леонтовичу за полезную дискуссию, а также Б. М. Анфиногенову за помощь в работе.

Литература

- [1] Е. Е. Букке, З. Л. Моргенштерн. Опт. и спектр., 14, 687, 1963; E. E. Bukke, Z. L. Morgenstern. Acta Phys. Polon., 26, 593, 1964.
- [2] A. Misu. G. Phys. Soc. Japan, 19, 2260, 1964.
- [3] G. Burns, M. I. Nathan. J. Appl. Phys., 34, 703, 1963.
- [4] Ю. Е. Перлин, Ю. Б. Розенфельд, Б. С. Цукерблат. Укр. физ. ж., 14, 1307, 1317, 1969.
- [5] D. F. Nelson, M. D. Sturge. Phys. Rev., 137, 4A, 1117, 1965.
- [6] F. Benford, G. P. Lloyd, S. Schwarz. J. Opt. Soc. Am., 38, 445, 1948.
- [7] З. Л. Моргенштерн, В. Е. Неуструев. Опт. и спектр., 20, 837, 1966. Е. М. Альшиц, З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неуструев. Опт. и спектр., 31, 932, 1971.
- [8] S. Sugano, Y. Tanabe. J. Phys. Soc. Japan, 13, 880, 1958. S. Sugano, M. Peter. Phys. Rev., 122, 381, 1961.
- [9] J. Margerie. Compt. Rend., 255, 1598, 1962.
- [10] Н. А. Толстой, Лю-Шунь Фу, М. Е. Лapidус. Опт. и спектр., 13, 242, 1962; Н. А. Толстой, А. П. Абрамов. Опт. и спектр., 14, 691, 1963.
- [11] Г. Е. Архангельский, З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неуструев. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1, 1968; G. E. Arkhangel'ski, Z. L. Morgenshtern, V. B. Neustruev. Phys. Stat. Sol., 22, 289, 1967; 29, 831, 1968.
- [12] З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неуструев. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 6, 1968.

Поступило в Редакцию 7 апреля 1971 г.

³ Коэффициент дополнительного поглощения центров окраски для γ -окрашенного образца в области спектра люминесценции рубина $\Delta k \leq 0.01 \text{ см}^{-1}$. Неактивное поглощение возбуждающегося света этими центрами может привести к снижению $\eta(R)$ только на 2–3% при 300° K и не более чем на 1% при 80° K.