

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ РУБИНА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА

А. А. Гороховский, В. П. Лебедев и А. К. Држевуцкий

Исследовались спектры поглощения из возбужденных состояний рубинов как с малой, так и с большой концентрацией хрома. Накачка производилась светом рубинового лазера в режиме свободной генерации.

Спектры поглощения оптически возбужденного рубина многократно исследовались как экспериментально, так и теоретически [1-6]. Анализ этих данных позволил определить положение ряда дублетных термов t^2e -конфигурации, переходы на которые из основного ${}^4A_2(t^3)$ -состояния иона Cr^{3+} запрещены по спине. Все результаты были получены для рубинов с концентрацией хрома 0.01-0.05 вес. %. Образцы представляли собой стержни длиной несколько сантиметров. Накачка осуществлялась светом импульсных ламп в осветителе лазерного типа.

В отличие от предыдущих исследований в настоящей работе, во-первых, исследовались спектры поглощения из возбужденных состояний рубинов как с малой, так и с весьма большой концентрацией хрома, во-вторых, накачка производилась светом рубинового лазера в режиме свободной генерации.¹ Преимущество такой накачки заключается в удобстве исследования образцов малого размера.

Методика (рис. 1). Осуществляющий накачку луч рубинового лазера с помощью линзы и поворотной призмы фокусировался на образец рубина в пятно площадью $\sim 0.3 \text{ мм}^2$. В качестве зондирующего источника со сплошным спектром использовалась импульсная лампа ИСП-500. Импульс лампы длительностью $\sim 10^{-5}$ сек. просвечивал образец спустя определенное время Δt после начала импульса лазера в момент максимальной заселенности возбужденного состояния.

Время жизни возбужденного 2E -состояния иона хрома $(3 \div 1.5) \times 10^{-3}$ сек. уменьшается с ростом концентрации, однако остается больше длительности лазерного импульса $\sim 0.5 \cdot 10^{-3}$ сек. Поэтому максимум заселенности 2E -терма достигается к концу действия лазера. Это было непосредственно проверено по зависимости интенсивности люминесценции от времени, которая при применявшихся накачках пропорциональна степени заселенности возбужденного 2E -терма [7]. Исходя из этого, задержка устанавливалась так, чтобы импульс лампы приходился на окончание лазерного импульса.

Необходимая синхронизация осуществлялась с помощью фотодиода ФД-2, который регистрировал рассеянный лазерный свет и запускал генератор Г5-15. В генераторе осуществлялась необходимая задержка, после чего производился поджиг импульсной лампы.

Прошедший через образец импульс света лампы попадал в спектрометр ДФС-12, регистрировался фотоумножителем ФЭУ-17 и записывался на

¹ Накачка рубина рубиновым лазером осуществлялась в работе [6]. Однако там были достигнуты чрезвычайно малые заселенности возбужденного состояния (всего 3%).

экран запоминающего осциллографа С1-29. Для контроля амплитуды импульса света лампы, попадающего на образец, а также величины задержки Δt использовалась система из второго фотоумножителя и осциллографа С1-29, регистрирующая рассеянный свет лампы и лазера. Для того чтобы проходящий лазерный импульс не попадал в ДФС-12, в центре объектива перед спектрометром устанавливалась круглая диафрагма.

Измерения на установке проводились по такой же схеме, как и в работах [1, 2, 5]. Для фиксированной длины волны измерялась сначала амплитуда светового импульса лампы, прошедшего через ненакачанный образец — I^0 , — а затем амплитуда импульса, прошедшего через образец, накачанный лазером — I^* . Изменение коэффициента поглощения, вызванное накачкой ΔK , равно

$$\Delta K = \frac{1}{l} \ln \frac{I^0}{I^*}, \quad (1)$$

где l — толщина образца. Это изменение вызвано двумя причинами: во-первых, уменьшением обычного поглощения из основного состояния

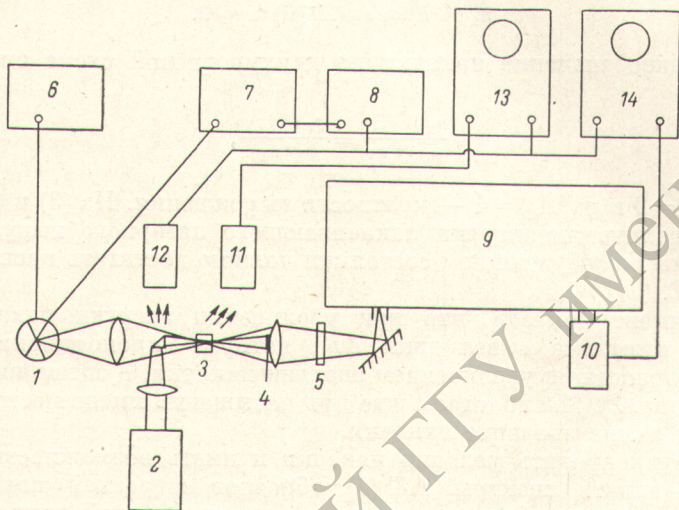


Рис. 1. Схема установки для измерения спектров поглощения рубина при накачке рубиновым лазером.

1 — лампа ИСП-500, 2 — рубиновый лазер, 3 — образец, 4 — диафрагма, 5 — поляризатор, 6 — блок питания лампы ИСП-500, 7 — блок формирования поджигающего импульса, 8 — генератор импульсов Г5-15, 9 — спектрометр ДФС-12, 10 — ФЭУ-17А, 11, 12 — фотодиоды ФД-2, 13, 14 — осциллографы С1-29.

ввиду уменьшения заселенности основного состояния; во-вторых, появлением новых полос поглощения из возбужденных состояний

$$\Delta K = n_2 \sigma_2 + n_1 \sigma_1 - n \sigma_1 = n_2 (\sigma_2 - \sigma_1), \quad (2)$$

где n_1 и n_2 — число оптических центров в основном и возбужденных состояниях, а σ_1 и σ_2 — эффективные сечения поглощения из этих состояний; $n = n_1 + n_2$ — полное число центров.

Для проведения измерений при низкой температуре образец помещался на хладопровод, один конец которого охлаждался жидким азотом. Для изменения температуры образца на хладопровод наматывалось несколько витков проволоки, ток в которой регулировался. Рубиновый стержень в лазере помещался в кварцевый сосуд Дьюара, через который прогонялись пары жидкого гелия. Температура в районе стержня контролировалась термопарой. Подбирался такой режим обдува стержня в лазере и подогрева образца на хладопроводе, чтобы частота лазера точно попадала в центр R_1 -линии поглощения образца. Для контроля этого совпадения фотографировался спектр образца и лазера на спектрографе ДАС-1

в четвертом порядке дифракционной решетки 600 штр./мм (линейная дисперсия $\sim 1.15 \text{ \AA}/\text{мм}$).

Образцы представляли собой полированные пластинки рубина, вырезанные так, что оптическая ось L лежала в плоскости пластинки. Это давало возможность исследовать спектры в двух состояниях поляризации $E \parallel L$ и $E \perp L$. Все образцы имели приблизительно одинаковую оптическую плотность, при этом их толщина менялась от 0.3 до 10 мм.

Определение степени накачки в опытах по исследованию поглощения из возбужденных состояний представляет сложную задачу и является, по-видимому, основным источником ошибок. В данной работе накачка фактически осуществлялась по двухуровневой схеме и поэтому имеет вполне определенное предельное значение.

Из основного 4A_2 -состояния ионы хрома резонансно возбуждались на \bar{E} -уровень терма 2E , который расположен всего на 29 см^{-1} ниже следующего $2\bar{A}$ -уровня. Время установления равновесных населенностей между уровнями \bar{E} и $2\bar{A}$ составляет всего 10^{-9} сек. Поэтому при $T = 300^\circ \text{ K}$ во время действия импульса накачки выполняется соотношение

$$n_2(\bar{E}^2E) \approx n_2(2A^2E) \approx n_2/2. \quad (3)$$

Предельное значение накачки по двухуровневой схеме определяется равенством

$$\frac{n_2(\bar{E}^2E)}{g(\bar{E}^2E)} = \frac{n_1({}^4A_2)}{g({}^4A_2)}, \quad (4)$$

где $g(\bar{E}^2E) = 2$ и $g({}^4A_2) = 4$ — кратности вырождения. Из (3) и (4) следует, что при увеличении энергии накачивающего лазерного импульса число ионов хрома в возбужденном состоянии должно достигать насыщения при $n_1 = n_2 = n/2$.

Эксперимент показал, что при увеличении энергии накачивающего лазерного импульса ϵ величина ΔK , которая пропорциональна $\sim n_2$, сначала возрастала с увеличением энергии накачки, а затем достигала насыщения (рис. 2). Мы полагаем, что при насыщении имело место указанное выше предельное значение накачки.

Чтобы фиксировать условия накачки и иметь возможность количественно сравнивать спектры $\Delta K(\lambda)$ образцов с разной концентрацией хрома для каждого образца сначала при определенной длине волны измерялась зависимость $\Delta K(\epsilon)$, определялась энергия накачки, при которой ΔK достигает насыщения и затем при этом значении энергии измерялась спектральная зависимость $\Delta K(\lambda)$.

Результаты измерений. Получены спектры $\Delta K(\lambda)$ для двух состояний поляризации $E \parallel L$ и $E \perp L$ в интервале 350–650 нм при 300 и 90° К. Исследовались образцы с концентрацией хрома в весовых процентах $C = 0.04, 0.42, 0.84, 1.22, 1.45$.² Для образца $C = 0.04\%$ значения $\Delta K(\lambda)$ хорошо совпали с данными работ [2, 5]. Это говорит о пригодности настоящей методики и о правильности оценки накачки по насыщению ΔK .

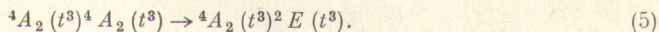
При охлаждении от 300 до 90° К в спектрах $\Delta K(\lambda)$ значительных изменений не произошло. Однако охлаждение позволило исследовать эффект просветления при накачке на узкой B_2 -линии (рис. 3). В этом случае эффект связан только с уменьшением заселенности основного состояния ионов хрома 4A_2 и отношение площади под кривой $\Delta K(\lambda)$ к площади под кривой $K(\lambda)$ дает непосредственно отношение n_2/n . Это отношение оказалось равным ~ 0.49 и, таким образом, хорошо совпало с приведенной выше оценкой накачки по насыщению ΔK .

Основной результат настоящей работы заключается в том, что при увеличении концентрации хрома спектр $\Delta K(\lambda)$ не просто меняется пропорционально концентрации, а претерпевает качественные изменения (рис. 4). Наиболее сильные изменения происходят в районе 410 и 560 нм. Концен-

² Концентрация определялась по оптической плотности образцов в максимуме U -полосы ($\lambda = 550 \text{ нм}$). При этом, так же как и в работах [2, 5], использовались данные [8].

трированные образцы просветляются с накачкой для этих спектральных областей значительно слабее, чем они должны были бы просветляться в случае линейной зависимости эффекта от концентрации. В то же время в области 360 нм ΔK почти линейно растет с концентрацией хрома.

Обсуждение результатов. Наблюдаемое концентрационное изменение в спектре ΔK (λ) можно объяснить, предположив, что изменение коэффициента поглощения концентрированного рубина при накачке происходит не только за счет одиночных ионов хрома, но и за счет обменно-связанных пар ионов хрома, которые возбуждаются путем передачи энергии от одиночных ионов. Спектры поглощения и люминесценции пар хрома в рубине подробно исследовались в красной области 690–800 нм [9]. Они соответствуют возбуждению одного из ионов пары в 2E -состояние



Другие переходы в парах в видимой области обычного спектра поглощения концентрированного рубина не обнаружены, по-видимому, из-за

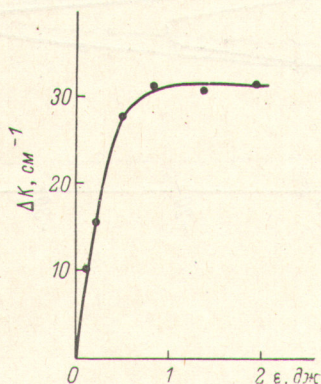


Рис. 2. Зависимость изменения коэффициента поглощения ΔK от энергии накачки.

$\lambda = 3600 \text{ \AA}$, $C = 1.4\%$, $E \perp L$.

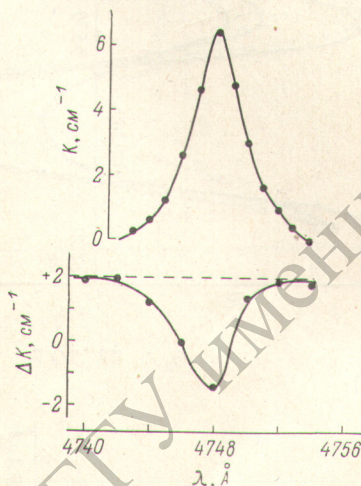


Рис. 3. Уменьшение поглощения в B_2 -линии рубина при накачке.

$T = 90^\circ \text{ K}$, $C = 1.22\%$, $E \perp L$.

перекрытия с интенсивными полосами поглощения одиночных ионов. Однако в УФ области (280–350 нм) по спектру возбуждения недавно было обнаружено большое число высоких возбужденных уровней пар [10].

Таким образом, мы полагаем, что в концентрированном рубине ΔK складывается из двух частей

$$\Delta K = \Delta K_0 + \Delta K(Cr_2) \quad (6)$$

изменения коэффициента поглощения одиночных ионов ΔK_0 и пар $\Delta K(Cr_2)$. Вклад от одиночных ионов ΔK_0 линейно зависит от концентрации хрома, при малой концентрации определяет весь эффект и на основании этого может быть вычислен для любой концентрации. Путем вычитания из измеренных для концентрированных образцов спектров ΔK вычисленных значений ΔK_0 были получены спектры $\Delta K(Cr_2)$ — обменно связанных пар хрома (рис. 5).

Следует отметить, что погрешность определения спектров $\Delta K(Cr_2)$, связанная с неточностью измерения накачек и концентраций, во-первых, примерно в 2 раза больше, чем для спектров $\Delta K/C$ (рис. 4), во-вторых, в отличие от спектров $\Delta K/C$ приводит к качественному изменению вида спектра. Поэтому полученные спектры $\Delta K(Cr_2)$ позволяют только констатировать наличие спектральных полос и лишь оценить их интенсивность.

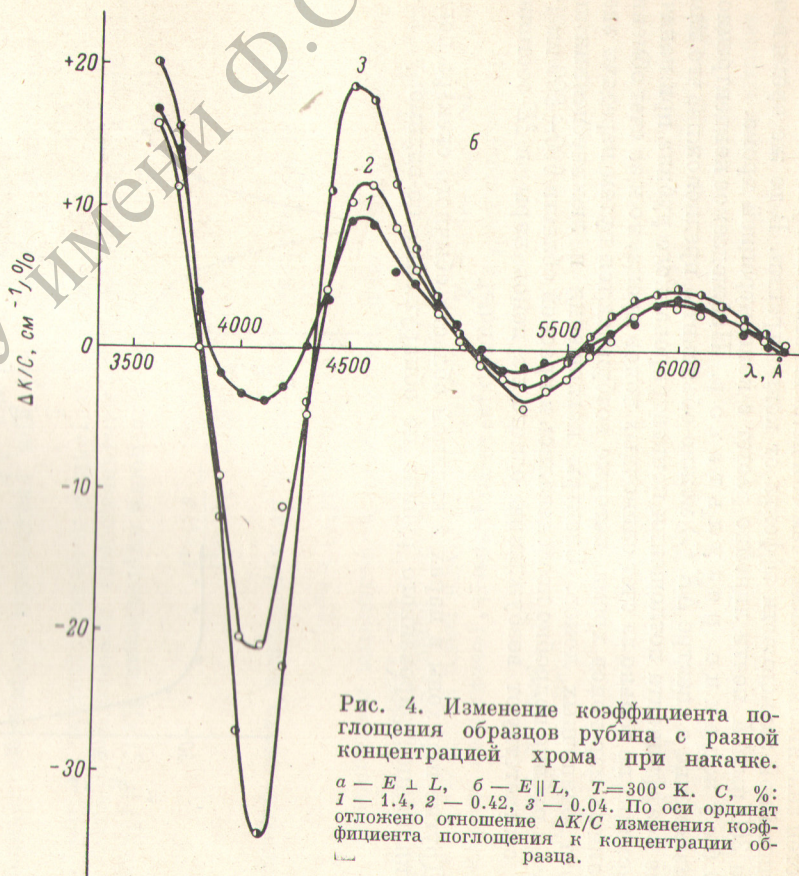
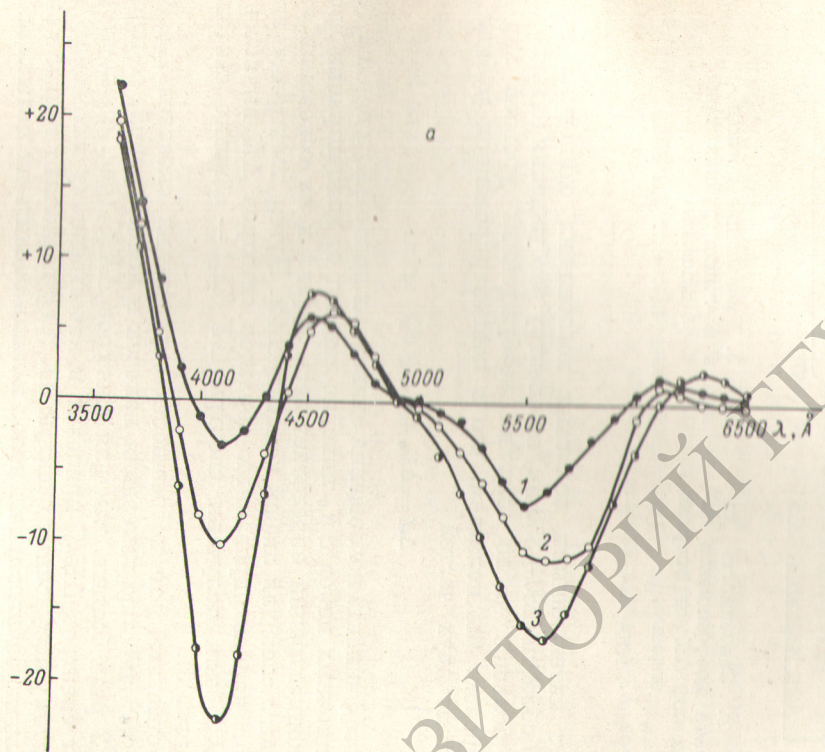


Рис. 4. Изменение коэффициента поглощения образцов рубина с разной концентрацией хрома при накачке.

$a - E \perp L$, $b - E \parallel L$, $T = 300^\circ \text{K}$. C , %: 1 — 1.4, 2 — 0.42, 3 — 0.04. По оси ординат отложено отношение $\Delta K/C$ изменения коэффициента поглощения к концентрации образца.

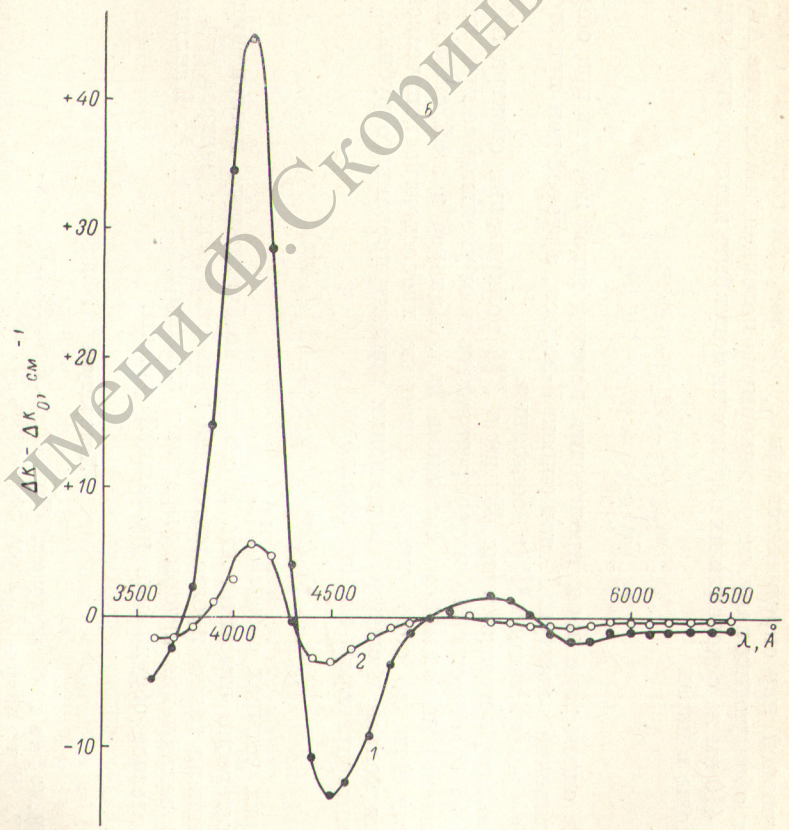
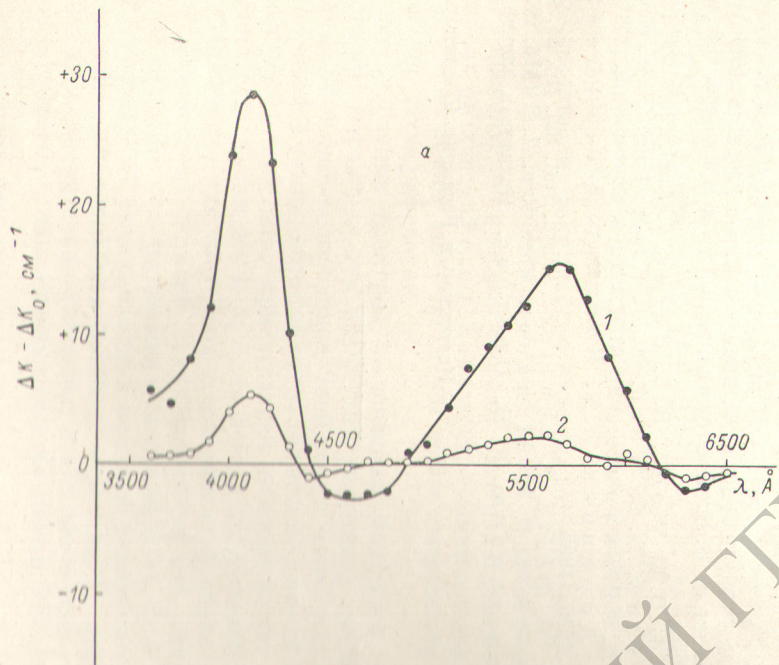
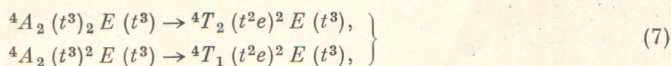


Рис. 5. Изменение коэффициента поглощения пар хрома в концентрированном рубине при накачке.
 а — $E \perp L$, б — $E \parallel L$. С, %: 1 — 1.4, 2 — 0.42.

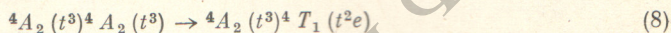
РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Если предположить, что в первом приближении положение возбужденных уровней пар определяется как сумма энергий состояний отдельных ионов, образующих пару, то два максимума потемнения в спектре ΔK (Cr_2) 350 и 410 нм на основании их положения могут быть интерпретированы как переходы в парах



т. е. в одном ионе пары происходит переход такой же, как при обычном возбуждении в желтую U - или синюю V -полосы, а второй ион при этом остается в возбужденном ${}^2E (t^3)$ -состоянии.

Максимум просветления 450 нм в $E\parallel L$ поляризации спектра ΔK (Cr_2) (рис. 5, б) естественно интерпретировать как уменьшение при накачке поглощения из основного состояния пар. Как раз в этой спектральной области недавно обнаружены с помощью хроноспектроскопической методики полосы в спектре поглощения концентрированного рубина, которые интерпретированы как переходы



в парах четырех соседей [11].

Интересно отметить, что в спектре возбужденного поглощения Cr^{3+} в шпинели также проявляются два типа оптических центров [12].

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Каплянскому за полезное обсуждение настоящей работы.

Литература

- [1] E. Gires, G. Mayer. *Phys. Chem. Sol.*, **22**, 832, 1961.
- [2] T. Kushida. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1331, 1966.
- [3] M. Shinada, S. Sugano, T. Kushida. *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1342, 1966.
- [4] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова. *Опт. и спектр.*, **22**, 420, 1967.
- [5] J. W. Huang, H. W. Moos. *Phys. Rev.*, **173**, 440, 1968.
- [6] T. Kushida, K. Parikh. *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 2312, 1965.
- [7] М. Д. Галащиз, В. Н. Сморгачев, З. А. Чижикова. *Опт. и спектр.*, **19**, 296, 1965.
- [8] D. M. Dodd, D. L. Wood, R. L. Barns. *J. Appl. Phys.* **35**, 1183, 1964.
- [9] A. L. Shawlow, D. L. Wood, A. M. Clogston. *Phys. Rev. Lett* **3**, 274, 1959; А. А. Каплянский, А. К. Пржевуцкий. *ФТТ*, **9**, 257, 1967; В. В. Дружинин, Л. М. Канская, А. К. Пржевуцкий. *ФТТ*, **11**, 2595, 1969.
- [10] I. Heber, W. Platz, S. Leutloff. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **55**, 161, 1973.
- [11] H. Engstrom, L. F. Mollenauer. *Phys. Rev.*, **7**, B 1616, 1973.
- [12] Б. К. Севастьянов, В. П. Орехова. *Квантовая электроника*, **1**, 125, 1971.

Поступило в Редакцию 17 октября 1973 г.