

## РЕЗОНАНСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОННЫХ ПАР В КРИСТАЛЛЕ $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$

© 2011 г. Р. А. Ахмеджанов, доктор. физ.-мат. наук; А. А. Бондарцев; Л. А. Гуцин; В. В. Чернов

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

E-mail: rinat@appl.sci-nnov.ru

Показано, что спутниковые линии, появляющиеся в спектрах поглощения и флуоресценции ионов неодима в кристалле  $\text{LaF}_3$  при концентрациях порядка 0,5 ат.% и сопровождающие линии изолированного иона, обусловлены парным взаимодействием ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Методом двойного оптического резонанса изучена структура спутниковых линий в окрестности перехода  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$  изолированного иона (длина волны 5777,1 Å), скрытая неоднородным уширением. При возбуждении резонансным лазерным излучением ионных пар неодима зафиксировано наличие антистоксовых компонент в спектре флуоресценции (ап-конверсия). Показано, что основным механизмом ап-конверсии является ступенчатое возбуждение пары. Полученные результаты убедительно свидетельствуют о возможности экспериментального наблюдения подавления поглощения с возбужденных уровней в конденсированных средах.

**Ключевые слова:** спутниковые линии, ап-конверсия, лазерная спектроскопия, ступенчатое возбуждение, ионный кластер.

Коды OCIS: 300.6250

Поступила в редакцию 01.09.2010

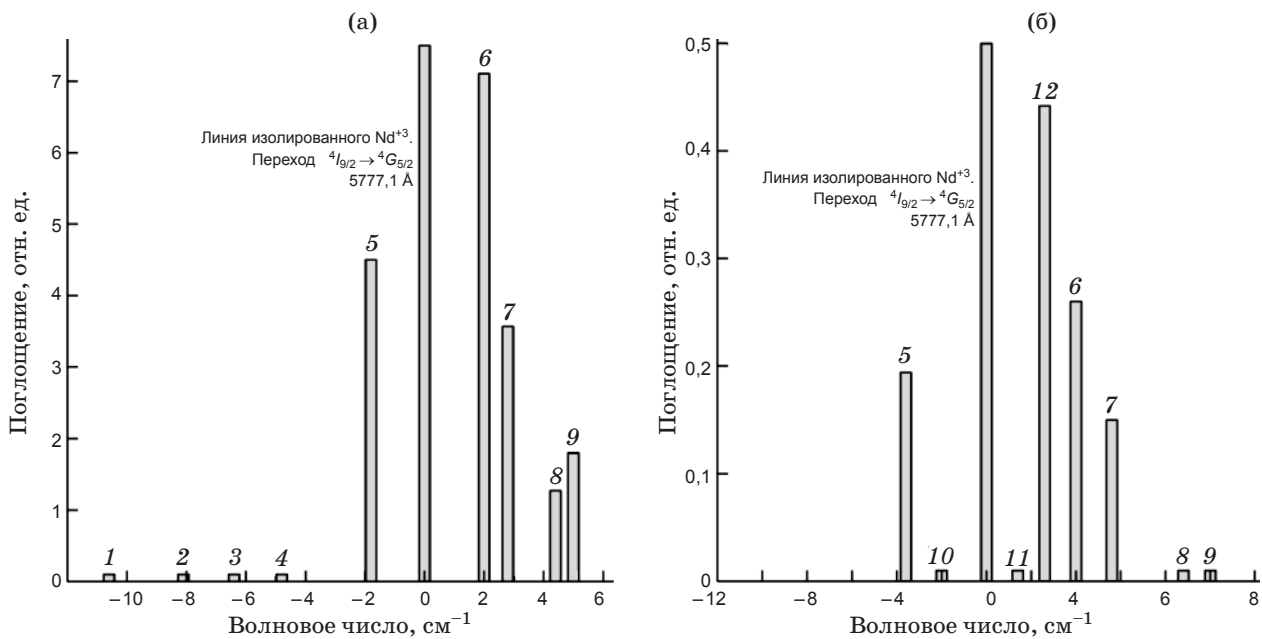
При введении в оптические кристаллы ионов редкоземельных металлов могут образовываться ионные кластеры [1], переходы между уровнями которых приводят к появлению дополнительных (помимо линий, соответствующих изолированным ионам) спутниковых линий.

В настоящей работе исследованы механизмы появления спутников, сопровождающих линии изолированных ионов неодима в кристалле  $\text{LaF}_3$ . Методами резонансной лазерной спектроскопии высокого разрешения исследована их структура, рассмотрены механизмы, ответственные за появление антистоксовых компонент в спектре флуоресценции (ап-конверсия) при возбуждении спутниковых линий.

Во всех экспериментах образцы размером  $5 \times 5 \times 10$  мм (большой размер вдоль с-оси кристалла) размещались в гелиевом криостате при температуре 2 К. Образцы были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в ИФИ НАН Армении и содержали естественный состав изотопов неодима. Измерение спектров поглощения проводилось с помощью непрерывного перестраиваемого одночастотного кольцевого лазера на красителе (спектральная ширина линии генерации 5 МГц). Излучение лазера с линейной поляризацией и интенсивностью мно-

го меньшей насыщающей пропускать вдоль с-оси кристалла. Измеренные неоднородные ширины спутниковых линий составляли 10 ГГц.

Спектры поглощения кристалла  $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$  в окрестности перехода  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$  (длина волны 5777,1 Å) при концентрациях активатора 0,1 и 0,5 ат.% приведены на рис. 1. Измеренная квадратичная зависимость коэффициентов поглощения спутниковых линий от концентрации активатора дает основания полагать, что наблюдаемые спутниковые линии принадлежат переходам парных комплексов ионов неодима. Важной особенностью наблюдаемой спутниковой структуры является возможность объединить спутники в пары линий, для которых приближенно выполняется отношение 1:3 для расстояний в высокочастотную и низкочастотную область относительно линии изолированного иона. Это указывает на определяющую роль обменного взаимодействия ионов пары, поскольку именно при этом типе взаимодействия 4-кратно вырожденное основное состояние пары расщепляется на синглетное и триплетное с энергиями  $3J/2$  и  $J/2$  относительно состояния изолированного иона ( $J$  – постоянная обменного взаимодействия). В литературе рассматриваются следующие меха-



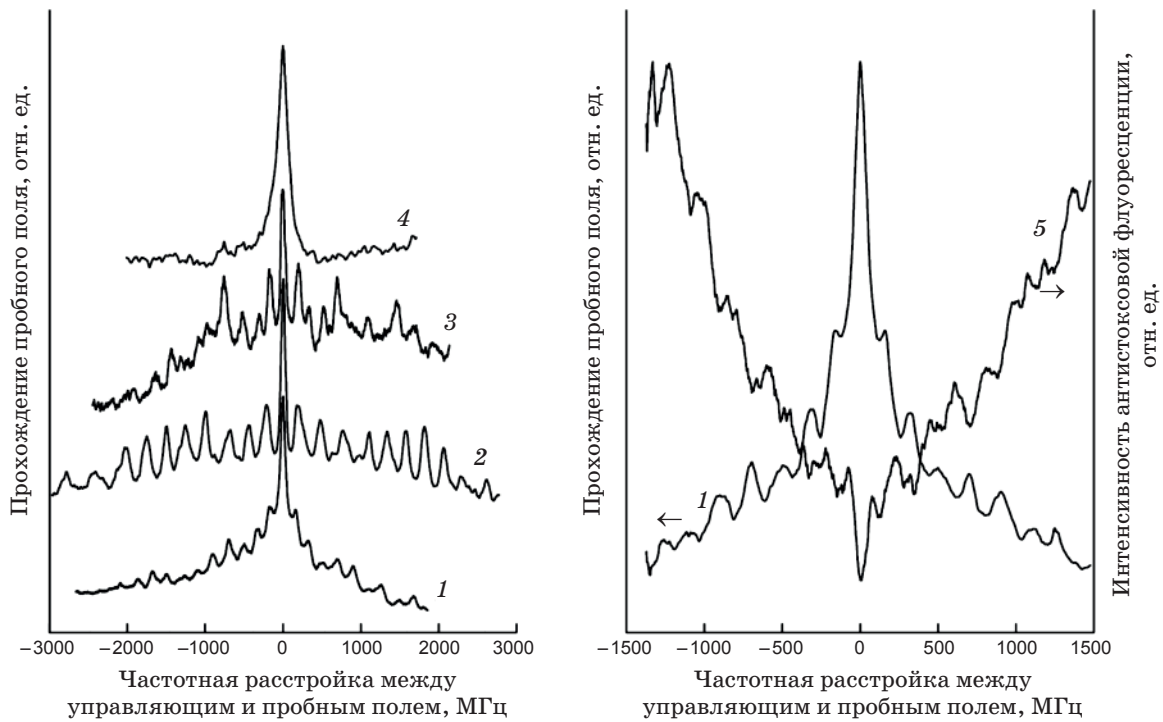
**Рис. 1.** Схематический спектр поглощения кристалла Nd<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> в окрестности перехода  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$  изолированного иона Nd<sup>3+</sup> (длина волны 5777,1 Å). Сателлиты пронумерованы цифрами от 1 до 12. Волновое число указывает отстройку сателлитов от линии изолированного иона и соответствует максимуму поглощения. Концентрация ионов Nd<sup>3+</sup>: 0,5 ат. % (а) и 0,1 ат. % (б).

низмы парного взаимодействия, приводящие к появлению сателлитной структуры в пределах нескольких обратных сантиметров: изменение кристаллического поля в местах нахождения ионов пары из-за различия ионных радиусов активатора и замещаемого иона [2] и квадруполь-квадрупольное взаимодействие [3]. Однако, ионные радиусы неодима и лантана достаточно близки [4], а квадруполь-квадрупольное взаимодействие должно приводить к симметричной относительно линии изолированного иона структуре, что не наблюдалось в нашем эксперименте.

Исследование структуры сателлитных линий, скрытой неоднородным уширением, проводилось методом двойного оптического резонанса. Излучение двух лазеров на красителе, с линейными ортогональными поляризациями, совмещалось на поляризационном делителе так, что в дальнейшем их пути распространения совпадали. Затем излучение фокусировалось линзой внутрь кристалла вдоль с-оси. Диаметр перетяжки внутри кристалла составлял 100 мкм. После прохождения образца управляющее поле отсекалось поляризационным делителем, а пробное поле регистрировалось фотоприемником. Излучение линейного лазера мощностью 30 мВт и спектральной шириной 10 МГц использовалось как пробное; длина

волны генерации фиксировалась на максимуме поглощения исследуемой линии. Излучение кольцевого лазера мощностью 300 мВт использовалось как управляющее; частота генерации сканировалась в диапазоне от -3 до +3 ГГц относительно частоты генерации линейного лазера. Спектр двойного оптического резонанса линии изолированного иона был измерен на низкочастотном крыле. При этом отстройка от центра линии была такой, чтобы коэффициент поглощения был равен коэффициенту поглощения на сателлите № 6 (рис. 1). Одновременно со спектром прохождения пробного излучения измерялся спектр флуоресценции на длине волны 380 нм. Флуоресценция в направлении, перпендикулярном направлению распространения лазерного излучения, собиралась линзой, фокусировалась на входную щель монохроматора и детектировалась фотоэлектронным умножителем.

Измеренные спектры двойного оптического резонанса на сателлитных линиях (кривые 1–3), линии изолированного иона (4), а также сопутствующий спектр флуоресценции на длине волны 380 нм (кривая 5) при измерении на сателлите № 6 представлены на рис. 2. Подробный анализ возможных механизмов, ответственных за наблюдаемую структуру внутри неоднородного контура сателлитных линий,



**Рис. 2.** Спектры двойного оптического резонанса на спутничных линиях и линии изолированного иона. Концентрация ионов  $\text{Nd}^{+3}$ : 0,5 ат.%. Нумерация спутников соответствует рис. 1. 1 – спутник № 6, 2 – спутник № 7, 3 – спутник № 8, 4 – линия изолированного иона, 5 – спектр возбуждения флуоресценции.

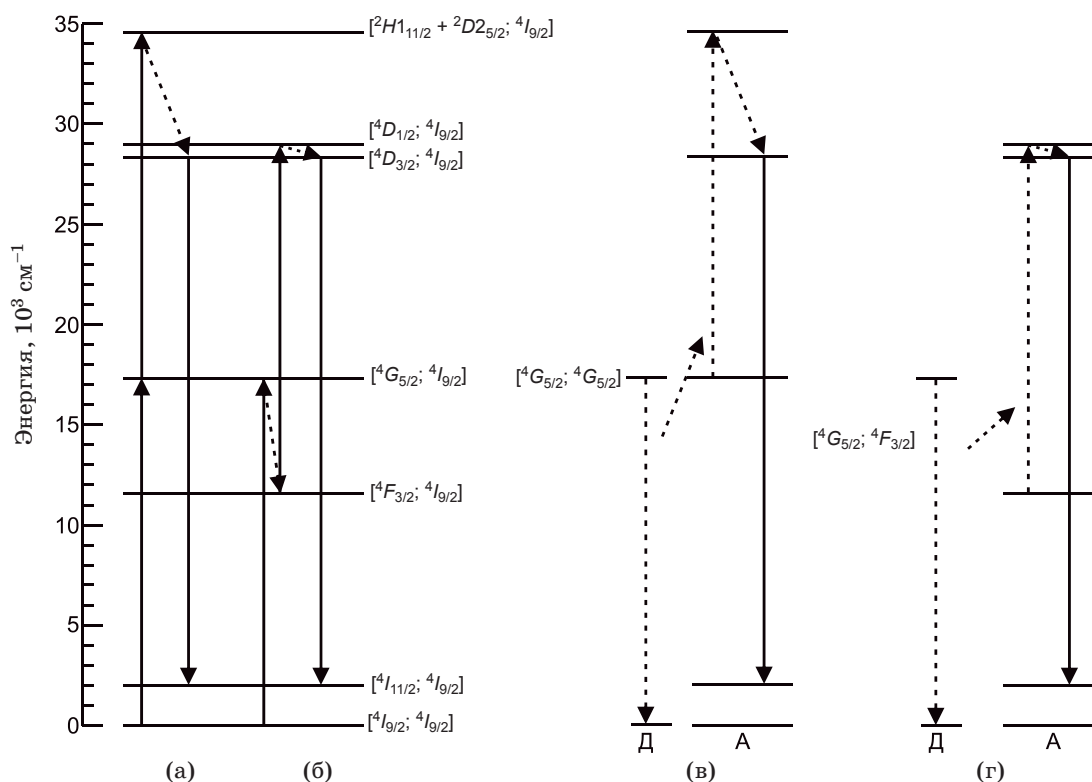
так же как и за возникновение самих этих линий, представлен в работе [5].

Наличие интенсивной флуоресценции на длине волны 380 нм позволяет сделать вывод о том, что вклад в структуру внутри неоднородного контура спутничных линий могут давать не только переходы с основного состояния, но и переходы с промежуточных уровней пары на более высоковозбужденные [6]. В этом случае необходимо, чтобы основным механизмом ап-конверсии был двухступенчатый процесс возбуждения пары (рис. 3а, б):  $[^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}] \rightarrow [^4G_{5/2}, ^4I_{9/2}] \rightarrow [^4F_{3/2}, ^4I_{9/2}] \rightarrow [^4D_{1/2}, ^4I_{9/2}]$ , либо  $[^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}] \rightarrow [^4G_{5/2}, ^4I_{9/2}] \rightarrow [^2H_{11/2} + ^2D_{5/2}, ^4I_{9/2}]$ .

Однако второй процесс маловероятен, так как время жизни состояния  $[^4G_{5/2}, ^4I_{9/2}]$  составляет всего несколько десятков наносекунд [6]. Конкурирующим процессом может быть ап-конверсия при обмене возбуждения между двумя близко расположенными ионами [7]. Этот процесс показан на рис. 3в, г, где один из ионов пары (донор) находится в состоянии  $^4G_{5/2}$ , а другой (акцептор) в состоянии  $^4G_{5/2}$  или  $^4F_{3/2}$ . Однако этот механизм также маловероятен, поскольку как только один из ионов

пары оказывается в состоянии  $^4G_{5/2}$  или  $^4F_{3/2}$ , возбуждение второго иона в состояние  $^4G_{5/2}$  может оказаться невозможным из-за разности длин волн переходов пар  $[^4I_{9/2}, ^4G_{5/2}] \rightarrow [^4G_{5/2}, ^4G_{5/2}]$  или  $[^4I_{9/2}, ^4F_{3/2}] \rightarrow [^4G_{5/2}, ^4F_{3/2}]$  и  $[^4I_{9/2}, ^4I_{9/2}] \rightarrow [^4G_{5/2}, ^4I_{9/2}]$ . Кроме того, в условиях непрерывной накачки населенность уровня  $[^4G_{5/2}, ^4I_{9/2}]$  мала из-за быстрого безызлучательного распада на уровень  $[^4F_{3/2}, ^4I_{9/2}]$ . Сравнение экспериментально измеренной временной зависимости интенсивности флуоресценции на длине волны 380 нм (переход  $[^4D_{3/2}, ^4I_{9/2}] \rightarrow [^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}]$ ) при импульсном возбуждении с результатами численного анализа населенности уровня  $[^4D_{1/2}, ^4I_{9/2}]$  на основе балансных уравнений [8] подтверждает вывод о преобладающей роли двухступенчатого процесса в ап-конверсии.

Известно, что поглощение с возбужденных уровней значительно осложняет разработку лазерных материалов, позволяющих осуществить генерацию в области ультрафиолета включая и область вакуумного ультрафиолета. В работе [9] было предложено использовать эффект электромагнитно индуцированной прозрачности для подавления поглощения с возбужденных уровней. Участие в процессе ап-конверсии



**Рис. 3.** Схемы исследуемых переходов пар ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$ . Сплошные вертикальные стрелки соответствуют возбуждению ионов резонансным лазерным излучением либо испусканию флуоресценции. Штрих-пунктирные стрелки соответствуют либо безызлучательным процессам релаксации, либо переносу возбуждения. Буквы “Д” и “А” обозначают донорный и акцепторный ионы пары.

резонансного возбуждения на переходе  $[{}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}] \rightarrow [{}^4D_{1/2}, {}^4I_{9/2}]$  дает основания полагать, что некоторые резонансы в спектрах прохождения пробного поля могут быть обусловлены резонансами электромагнитно индуцирован-

ной прозрачности и рассматриваться как экспериментальное наблюдение подавления поглощения с возбужденного состояния в конденсированной среде за счет электромагнитно индуцированной прозрачности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lupei V., Lupei A., Tiseanu C., Georgescu S., Stoicescu C., Nanau P.M. High-resolution optical spectroscopy of YAG:Nd: A test for structural and distribution models // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. № 5. P. 8–17.
2. Hölsä J., Antic-Fidancev E., Lastusaari M., Lupei A. Local perturbations due to rare-earth ( $\text{R}^{3+}$ ) doping // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 171. P. 282–286.
3. Basiev T.T., Fedorov V.V., Karasik A.Ya., Pukhov K.K. Strong coherent interaction of  $\text{Nd}^{3+}$ – $\text{Nd}^{3+}$  pair ions in  $\text{CaF}_2$  crystal // *J. Lumin.* 1999. V. 81. P. 189–197.
4. Sorokin N.I., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I., Laymina O.I., Sobolev B.P. Growth of single crystals and optimization of anionic transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_3$  solid solutions with tysonite-type structure by isovalent substitutions // *Crystallography Reports*. 2000. V. 45. № 4. P. 695–697.
5. Akhmedzhanov R., Bondartsev A., Chernov V., Gushchin L., Kocharovskaya O. Double optical resonance spectroscopy of the  $\text{Nd}^{3+}$  ion pairs in  $\text{LaF}_3$  crystal // *J. Lumin.* 2010. V. 130. P. 1610–1613.
6. Macfarlane R.M., Tong F., Silversmith A.J., Lenth W. Violet cw neodymium upconversion laser // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. P. 1300–1302.
7. Reddy B.R., Venkateswarlu P. Energy up-conversion in  $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$  // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 12. P. 5845–5850.
8. Lenth W., Macfarlane R.M. Excitation mechanisms for upconversion lasers // *J. Lumin.* 1990. V. 40. P. 346–350.
9. Kusnetsova E., Kolesov R., Kocharovskaya O. Suppression of excited-state absorption: A path to ultraviolet tunable solid-state lasers // *Phys. Rev. A*. 2004. V. 70. P. 043801-1-10.