

УДК 538.113

© 1992

ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ИОНОВ ХРОМА В РУБИНЕ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В. В. Кузьмин, И. Н. Куркин, Л. Л. Седов, А. А. Солодухин

Рассмотрены процессы парамагнитной релаксации трехвалентных ионов хрома в рубине при импульсном лазерном возбуждении. Измерена парамагнитная релаксация ионов хрома в рубине методом импульсного насыщения СВЧ-импульсом и оптико-микроволновым методом (возбуждение лазерным импульсом) в кристаллах с концентрацией ионов хрома 0.016—0.3 вес. %. Показано, что в образцах с низкой концентрацией ионов хрома (0.05 вес. % и менее) в обоих методах реализуются преимущественно процессы спин-решеточной релаксации. Обнаружено отсутствие процессов спектральной диффузии при измерении парамагнитной релаксации оптико-микроволновым методом в исследованном диапазоне концентраций ионов хрома.

Интерес к использованию светового возбуждения сигналов электронного парамагнитного резонанса обусловлен не только широким классом задач по исследованию фотохимических процессов, но и возможностью изучения оптических характеристик примесных центров (ПЦ) в кристаллах средствами радиоспектроскопии. Предложенный в работе [1] оптико-микроволновый метод исследования люминесцирующих центров в кристаллах позволяет измерять времена высвечивания и парамагнитной релаксации ПЦ, а также изучать процессы переноса энергии оптического возбуждения в кристалле. Метод основан на регистрации изменения разности населенности магнитных подуровней основного электронного состояния ПЦ или величины сигнала ЭПР после импульсного светового возбуждения в широкие полосы поглощения ПЦ. Однако открытым остается вопрос о процессах, определяющих парамагнитную релаксацию в неоднородно-уширенных линиях ЭПР при лазерном возбуждении.

Цель настоящей работы является исследование процессов парамагнитной релаксации трехвалентных ионов хрома в рубине ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) оптико-микроволновым методом с циклом оптической накачки ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 \rightarrow {}^2E \rightarrow {}^4A_2$ электронных состояний ионов хрома. Населенность магнитных подуровней анализируется в основном состоянии 4A_2 . Цикл оптической накачки ионов хрома в рубине через широкую полосу поглощения по схеме совпадает с циклами накачки, используемыми при анализе объектов, обладающих «спиновой памятью» [2], и в методах оптического детектирования магнитного резонанса с использованием непрерывного источника возбуждения [3]. Населенность магнитных подуровней в этом случае удобно описывать с помощью системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, аналогичных приведенным в [2, 3]. Однако форма сигналов переходного процесса после импульсного светового возбуждения в этих работах не рассматривалась. Динамика сигнала парамагнитного резонанса после импульсного светового возбуждения определяется в этом случае нестационарным решением системы уравнений для разности населенностей двух соседних подуровней, на которых наблюдается ЭПР-сигнал. Для цикла оптической накачки ионов хрома через возбужденное состояние 4T_2 зависимость разности

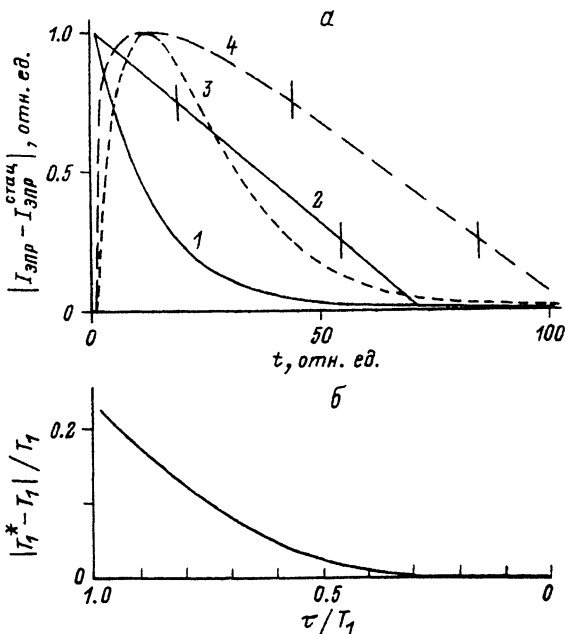


Рис. 1. а) График зависимости сигнала парамагнитного резонанса $|I_{ЭПР} - I_{ЭПР}^{стационар}|$ от времени t в относительных единицах. б) График зависимости систематической относительной ошибки $T_1^*/T_1 - T_1$ определения времени релаксации T_1 методом одноэкспоненциальной регрессии заднего фронта сигнала ЭПР при оптическом возбуждении от отношения τ/T_1 .

а) 1, 2 — кривая релаксации ЭПР-сигнала и ее логарифм соответственно, полученные методом импульсного насыщения; 3, 4 — кривая релаксации ЭПР-сигнала и ее логарифм после оптического возбуждения при $\tau/T_1 = 0.8$.

населенности магнитных подуровней основного электронного состояния от времени имеет вид [1]

$$n(t) = -\frac{k\tau}{\tau - T_1} \left(\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) - n_{ст}, \quad (1)$$

где τ — время жизни возбужденного электронного состояния, T_1 — время парамагнитной релаксации магнитных подуровней основного состояния, k — коэффициент пропорциональности, $n_{ст}$ — стационарный сигнал ЭПР.

График зависимости сигнала парамагнитного резонанса от времени при длительности импульса светового возбуждения $t_{имп} \ll \tau$, T_1 имеет вид монотонной кривой, имеющей один максимум (кривая 3 на рис. 1, а). Для сравнения на этом же рисунке показаны кривая экспоненциального восстановления населенности после воздействия СВЧ-импульса, измеренная методом импульсного насыщения, и соответствующие логарифмы кривых для определения времен релаксации на выделенных вертикальных линиями интервалах. При определении времени релаксации методом одноэкспоненциальной регрессии заднего фронта сигнала ЭПР при оптическом возбуждении (обозначим его через T_1^*) возникает систематическая ошибка, обусловленная тем, что сигнал ЭПР имеет двухэкспоненциальный характер (см. выражение (1)). На рис. 1, б приведен график систематической ошибки в определении времен релаксации T_1 методом регрессии при различных значениях τ/T_1 . При значении $\tau/T_1 = 0.8$, указанном на рис. 1, а, при определении времени релаксации методом наименьших квадратов возника-

ет систематическая ошибка, достигающая +0.12 (рис. 1, б). При уменьшении значения τ/T_1 ошибка быстро уменьшается и может быть учтена при определении времени релаксации данным способом. Влияние систематической ошибки может быть устранено, если время релаксации определять из выражения (1), измеряя время жизни возбужденного электронного состояния 2E по оптическому каналу (например, регистрируя люминесценцию образца с помощью приставки, описанной в [4]) либо аппроксимируя наблюдаемый сигнал кривой 1 с целью определения показателей двух экспонент τ и T_1 .

Оптическое инициирование сигналов парамагнитной релаксации исследовалось нами в чистых образцах рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) размерами $2.5 \times 2.5 \times 4.0$ мм, выращенных методом Вернейля, с концентрацией ионов хрома 0.016—0.3 вес. %. Концентрация ионов хрома определялась методом оптического поглощения. Для изучения процессов термализации магнитных подуровней основного электронного состояния 4A_2 ионов хрома в рубине после светового возбуждения в полосу поглощения, соответствующую переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, сравнивался температурный ход времен релаксации после воздействия светового импульса с температурным ходом времен релаксации, измеренным методом импульсного насыщения СВЧ-импульсом. Время высвечивания ионов хрома $\tau = 4.8$ мс (переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) было измерено импульсным методом и слабо зависело от температуры. Ориентация образцов в резонаторе ЭПР-спектрометра соответствовала ориентации оси C_3 кристалла рубина параллельно магнитному полю H_0 . Процессы релаксации изучались на переходе $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ ионов хрома в полях $H_0 \sim 3.5$ кЭ ($\nu_{\text{свч}} = 9.4$ ГГц). Исследование парамагнитной релаксации методом импульсного насыщения проводилось на спектрометре-релаксметре ИРЭС 1003.

Термализация магнитных подуровней основного электронного состояния хрома после оптического возбуждения изучалась на релаксметре гомодинного типа, описанном в работе [5], в максимуме первой производной ЭПР-сигнала. Заметим, что температурные зависимости времен релаксации и их величины, измеренные на крыле и в центре линии ЭПР исследованных образцов, идентичны. Рабочая частота релаксметра 9.4 ГГц. Модуляция магнитного поля осуществлялась на частоте 100 кГц с амплитудой не более 3 Э при ширине линии ЭПР около 50 Э. Уровень контрольной мощности выбирался из условия отсутствия насыщения изучаемого перехода. Регистрировалось изменение интенсивности ЭПР-сигнала после возбуждения световым импульсом. Для устранения рассеяния света входная и выходная поверхности образцов полировались. Система регистрации сигнала релаксации состояла из усилителя с полосой пропускания 1 Гц—0.5 МГц и аналого-цифрового преобразователя с внешним запуском от светового импульса. Время релаксации измерялось по заднему фронту кривой релаксации методом одноэкспоненциальной регрессии с учетом систематической ошибки. Источником возбуждения ПЦ служило излучение второй гармоники неодимового лазера (длина волны 0.53 мкм). Длительность импульса излучения 150 нс, частота повторения импульсов 10 Гц. Оптическое излучение направлялось на образец через кварцевое окно низкотемпературного резонатора с прокачкой паров гелия.

На рис. 2 представлены температурные зависимости времен парамагнитной релаксации T_1 и T_1^* ионов хрома в рубине, измеренные методом импульсного насыщения (возбуждения СВЧ-импульсом длительностью 150 мкс) и оптико-микроволновым методом (возбуждение световым импульсом) для двух концентраций ионов хрома. Сравнение температурной зависимости времен релаксации низкоконцентрированного образца (кривые 1, 2) с температурным ходом времен релаксации рубина, представленным в работе [6], указывает на то, что в исследованном образце после воздействия СВЧ и лазерного импульсов реализуются процессы спин-решеточной релаксации. Одноэкспоненциальность заднего фронта регистрируемых кривых релаксации наблюдалась нами при увеличении концентрации ионов хрома в образцах вплоть до 0.05 вес. %.

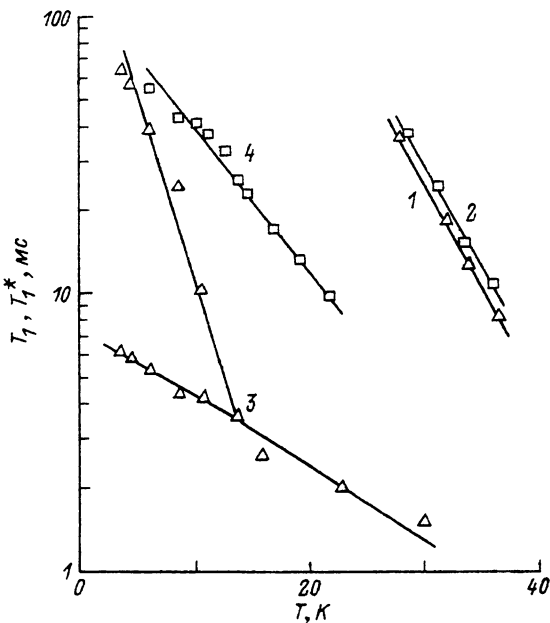


Рис. 2. Температурные зависимости времен парамагнитной релаксации T_1 и T_1^* ионов хрома в рубине, измеренные методом импульсного насыщения (1, 3) и оптико-микроволновым методом (2, 4).

Концентрация ионов хрома (вес. %): 1, 2 — 0.016; 3, 4 — 0.5.

В образцах с концентрацией 0.1 вес. % после воздействия СВЧ-импульса наблюдалось двухэкспоненциальное восстановление ЭПР-сигнала при температурах ниже 15 К (кривая 3 на рис. 2). При увеличении длительности насыщающего СВЧ-импульса до 10 мс содержание более короткой экспоненты постепенно уменьшалось. Сравнение с выводом работ [6, 7] указывает на то, что более длинная экспонента обусловлена процессом передачи энергии решетке (времена T_1), а более короткая экспонента (времена ~ 5 мс) со

слабым температурным ходом определяет процесс спектральной диффузии внутри неоднородно-уширенной линии ЭПР ионов хрома. Оптико-микроволновый метод для этого же образца во всем наблюдаемом интервале температур дает сигнал релаксации с чисто одноэкспоненциальным задним фронтом, соответствующим временам T_1 (кривая 4 на рис. 2). Отсутствие спектральной диффузии в данном методе объясняется следующим. Так как полуширина линии люминесценции перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ больше ширины линии парамагнитного резонанса, то неравновесные условия создаются равномерно по всей линии парамагнитного резонанса, следствием чего является отсутствие градиента спиновой температуры внутри линии, необходимого для проявления спектральной диффузии.

При более высоких концентрациях ионов хрома восстановление равновесной населенности после действия СВЧ-импульса происходило также по двухэкспоненциальному закону. Однако разделить процессы релаксации путем выделения показателей экспонент в рамках метода импульсного насыщения оказалось затруднительным вследствие приблизительного равенства этих показателей. Поэтому методом импульсного насыщения были измерены лишь некоторые усредненные времена релаксации. Для разделения процессов спин-решеточной релаксации и спектральной диффузии необходимо пользоваться более сложными модификациями метода импульсного насыщения, например методом с быстрым сканированием поляризующего магнитного поля вдоль неоднородно-уширенной линии ЭПР [8]. В нашей работе этот метод не использовался. С другой стороны, после лазерного возбуждения кривая термализации одноэкспоненциальная, а соответствующие значения времен релаксации в 2 раза больше измеренных методом импульсного насыщения усредненных времен и соответствуют временам спин-решеточной релаксации, приведенным в работе [6].

Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании оптико-микроволнового метода для исследования процессов парамагнитной релаксации ионов хрома в рубине реализуются преимущественно процессы спин-решеточной релаксации. Применение данного метода для измерения времен спин-решеточной релаксации особенно целесообразно в случае высококонцентрированных образцов

рубина, где на процессы парамагнитной релаксации оказывает сильное влияние явление спектральной диффузии.

Рассмотренную схему измерения времен спин-решеточной релаксации в монокристаллах рубина можно использовать для широкого класса примесных центров в кристаллах.

Список литературы

- [1] Кузьмин В. В., Лившиц М. Г., Солодухин А. А. // Тез. докл. Всесоюзной конференции по люминесценции. М., 1991. Ч. 2. С. 130.
- [2] Geschwind S. *Electron Paramagnetic Resonance*. Plenum Press, 1972. P. 353—426.
- [3] Mollenauer L. F., Pan S. // *Phys. Rev.* 1972. V. 6. N 3. P. 772—787.
- [4] Коржик М. В., Кузьмин В. В., Лившиц М. Г., Науменко Н. Н., Спицын И. Г., Шиманович В. Д. // *ЖПС*. 1986. Т. 44. № 4. С. 690—691.
- [5] Катушонок С. С., Кузьмин В. В., Лившиц М. Г., Мороз В. И., Шушкевич С. С., Яновский В. П. // Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции «Новое в аналитическом приборостроении. Аппаратура и методы радиоспектроскопии». М., 1983. Ч. 2. С. 128—129.
- [6] Gill J. C. // *Proc. Phys. Soc.* 1962. V. 79. P. 58—68.
- [7] Дараселия Д. М., Епифанов А. С., Маненков А. А. // *ЖЭТФ*, 1970. Т. 59. № 2. С. 445—456.
- [8] Грасюк О. В., Лазарев Г. Г., Муромцев В. И. Возможности и тенденции развития импульсных методов исследования релаксационных процессов в ЭПР и ДЭЯР и возможности их применения. М., НИИТЭХИМ, 1988. В. 2. 75 с.

Научно-исследовательский институт
ядерных проблем
Минск

Поступило в Редакцию
10 января 1992 г.