

02 Структура R_1 - и R_2 -полос изотопов иона Cr^{3+} в монокристалле рубина при комнатной температуре

© В.С. Аракелян, Т.И. Бутаева[✉], П.Г. Мужикян, Д.Г. Заргарян, Р.Б. Костанян

Институт физических исследований НАН,
0203 Аштарак-2, Армения

[✉] e-mail:tbutaeva@gmail.com

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

В окончательной редакции 03.11.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Исследованы спектры поглощения и люминесценции полос R_1 и R_2 в монокристалле рубина $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (0.05%) при комнатной температуре. Полосы люминесценции были получены как возбуждением кристалла излучением галогенной лампы, так и селективным возбуждением двух верхних уровней состояния 2T_1 с использованием излучения лазерного диода с перестраиваемой длиной волны (656–662 нм). В спектрах селективно возбужденных полос люминесценции обнаружено четыре различных смещения полос R_1 и R_2 и четыре разных расстояния между этими полосами, изменение которых кратно величине $\sim 0.52 \text{ cm}^{-1}$. Подробный сравнительный анализ полученных спектров полос люминесценции и их поглощения позволил определить комбинированную структуру каждой из полос R_1 и R_2 , образованную дополнительными дублетами этих полос всех четырех стабильных изотопов ионов ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$ и ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$. Расщепление полученных дублетов варьирует от 7.04 до 9.14 cm^{-1} в зависимости от массы изотопа.

Ключевые слова: рубин, люминесценция, поглощение, когерентное излучение, изотопический сдвиг.

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50781.60-20

Введение

Кристаллы рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) относятся к классу оксидов и являются α -модификацией корунда тригональной сингонии, содержащей ионы Cr^{3+} ($3d^3$), которые изоморфно замещают часть ионов Al^{3+} . Электронные переходы в рубиновом лазере, зарегистрированные при комнатной температуре в полосах R_1 и R_2 , связаны с переходами с возбужденных уровней 2E -состояния в основное состояние 4A_2 ионов Cr^{3+} [1,2]. Метастабильное состояние 2E имеет два подуровня, верхний ($2\bar{A}$) и нижний (\bar{E}), с расстоянием между ними $\approx 29 \text{ cm}^{-1}$. Вынужденное излучение в этих кристаллах может быть получено как в полосе R_1 на 694.3 нм (переход $\bar{E} \rightarrow {}^4A_2$), так и при соответствующих условиях в полосе R_2 на 692.8 (9) нм (переход $2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$) [3]. Ширина R -полос составляет $\sim 12\text{--}17 \text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре и уменьшается до 0.3 cm^{-1} при 77 К [4–6]. Уровни состояния 2T_1 находятся непосредственно над состоянием 2E на расстоянии $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Переходы ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$, 2T_1 запрещены по спине и слабо связаны с фоновым спектром в отличие от низкотемпературной фотолюминесценции (2T_1 , ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$), где в спектрах наблюдаются только узкие 0-фононные R -полосы [7]. Основное состояние 4A_2 расщепляется на два крамеровских дублета в результате совместного воздействия компонент тригонального поля лиганда и спин-орбитальной связи. Это расщепление ($\sim 0.38 \text{ cm}^{-1}$) наблюдается как в спектрах ЭПР, так и при низких температурах в оптических спектрах рубина в нулевом магнитном поле [8–10]. Более того, каждая из R -полос имеет

дополнительную тонкую структуру, которая определяется изотопным составом ионов Cr^{3+} (${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$) [6,8,9]. Низкотемпературные (4.2 и 5 К) спектры поглощения и люминесценции этих полос, опубликованные в [8,9,11], где отмечены крамеровские дублеты основного изотопа ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$ ($\sim 83.8\%$), а также изотопов ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$, представлены на рис. 1. При определенных условиях можно также наблюдать индуцированное излучение и других изотопов, в частности лазерное излучение длинноволновой составляющей полосы R_1 изотопа ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, относительное содержание которого составляет $\sim 4.3\%$, было получено в [12].

Помимо лазерных свойств, кристаллы рубина проявляют ряд особенностей, которые обнаруживаются при различных внешних воздействиях (электрическое поле, лазерное облучение, механическое напряжение). Например, дополнительное расщепление ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) полос люминесценции R_1 и R_2 наблюдалось при 77 К в кристаллах рубина, содержащих 0.01, 0.05 и 1.6% ионов Cr^{3+} [13,14] при воздействии внешнего электрического поля ($\sim 10^6 \text{ V/cm}$), направленного параллельно оптической оси кристалла. При этом происходило смещение каждой из двух крамеровских составляющих полос R_1 или R_2 в противоположных направлениях от центра полосы на равные расстояния (0.78 cm^{-1} на каждые 100 kV/cm). Более того, каждая из дополнительно разделенных компонент представляла собой дублет Крамерса. В этих исследованиях предполагалось, что рассматриваемое расщепление не является нормальным штарковским расщеплением и связано с противоположными сдвигами энергетических уровней

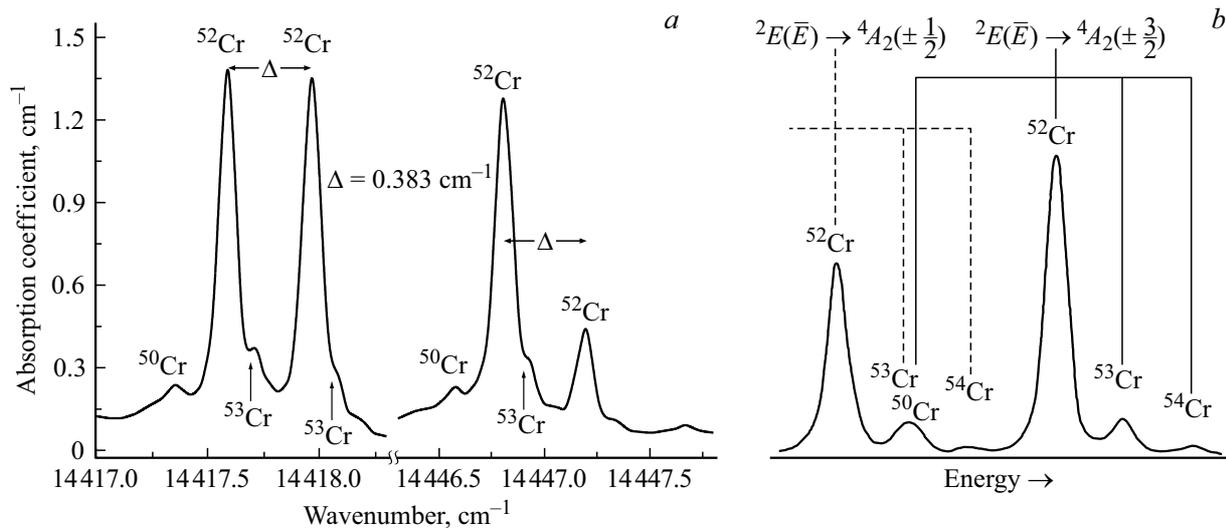


Рис. 1. (а) Спектры поглощения полос R_1 и R_2 [8], (б) Спектр люминесценции полосы R_1 [9] изотопов ионов Cr^{3+} в кристалле рубина при 4.2 К.

ионов Cr^{3+} , расположенных в разных узлах решетки. Подобное смещение назвали „псевдо-штарковским“ расщеплением. Аналогичное расщепление (до $\sim 5.06 \text{ cm}^{-1}$) полос люминесценции, возбуждаемых аргоновым лазером (457.9–514.5 nm), наблюдалось также в рубине при 10 [15] и 77 К [16]. Как отмечалось в этих работах, полученная псевдо-штарковская структура этих полос обусловлена также появлением в кристалле однородного электрического поля, вызванного оптической генерацией.

Следующей особенностью является пьезоспектроскопический эффект, который дает ценную информацию о различных энергетических состояниях кристалла. Направленная деформация, понижая симметрию кристалла, частично устраняет вырождение этих состояний и приводит к расщеплению, а также к сдвигам в спектрах ионов Cr^{3+} [17]. Одноосное сжимающее напряжение (до 1 GPa), приложенное вдоль трех основных ортогональных направлений рубина (0.05% Cr^{3+}), уменьшает частоту R -полос на $\sim 2.5\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$. Уменьшение частоты (на $5.2\text{--}5.5 \text{ cm}^{-1}$) этих полос наблюдается и при возрастании температуры кристалла от 0 до 50°C. Более того, как под влиянием внешнего сжатия, так и при повышении температуры кристалла происходит увеличение ширины R -полос. Однако используемая модель тригонального кристаллического поля рубина не могла объяснить эффекты, возникающие при внешнем сжатии кристалла. В связи с этим для объяснения пьезоспектроскопического эффекта в рубине в [18] было предложено учитывать нечетную составляющую этого поля. Как отмечалось в [19], нечетные компоненты кристаллического поля могут внести существенный вклад в расщепление основного состояния ионов $3d^3$, поскольку довольно простая модель кристаллического поля рубина не может объяснить сложную природу эффектов основного состо-

яния. Тем не менее модель расчета кристаллического поля, предложенная в [18], не нашла понимания в научном сообществе и была подвергнута резкой критике. Так, например, в работе [20] было показано, что при величине расщепления основного состояния 4A_2 , равной $\sim 0.38 \text{ cm}^{-1}$ (дублет Крамерса), расщепление состояния 2E , рассчитанное с использованием нечетной компоненты кристаллического поля, будет более чем на порядок меньше наблюдаемого ($\sim 29 \text{ cm}^{-1}$). Таким образом, дальнейшие обсуждения, связанные с расщеплением основного состояния 4A_2 ионов Cr^{3+} в рубине, в дополнение к дублетам Крамерса и их изотопным спутникам, полученным при низких температурах, не были возобновлены. Но вопросы остались. Например, как отмечалось в [21], ширины R -полос зависят от концентрации ионов хрома и температуры кристалла, но также могут быть обусловлены прямыми процессами между перекрывающимися уровнями основных состояний ионов Cr^{3+} , находящихся в различно искаженных узлах активатора. При этом ширина R_2 -полосы всегда остается меньше ширины R_1 -полосы. Уширение R_1 -полосы и ее сдвиг в длинноволновую область наблюдались также в спектрах гигантских лазерных импульсов, полученных Q -модуляцией в рубине при 300 К в [22]. Исследование релаксационных процессов между возбужденными уровнями \bar{E} и $2\bar{A}$ состояния 2E позволило сделать вывод, что эти уровни неоднородно уширены. Более того, было обнаружено, что при быстром индуцированном излучении каждая часть профиля \bar{E} -уровня действует независимо, создавая широкий спектр лазерного излучения. Соответственно релаксация возбуждения с уровня $2\bar{A}$ на уровень \bar{E} , вероятно, происходит выборочно между соответствующими профилями этих уровней.

В настоящей работе представлены исследования структурных изменений формы полос поглощения и

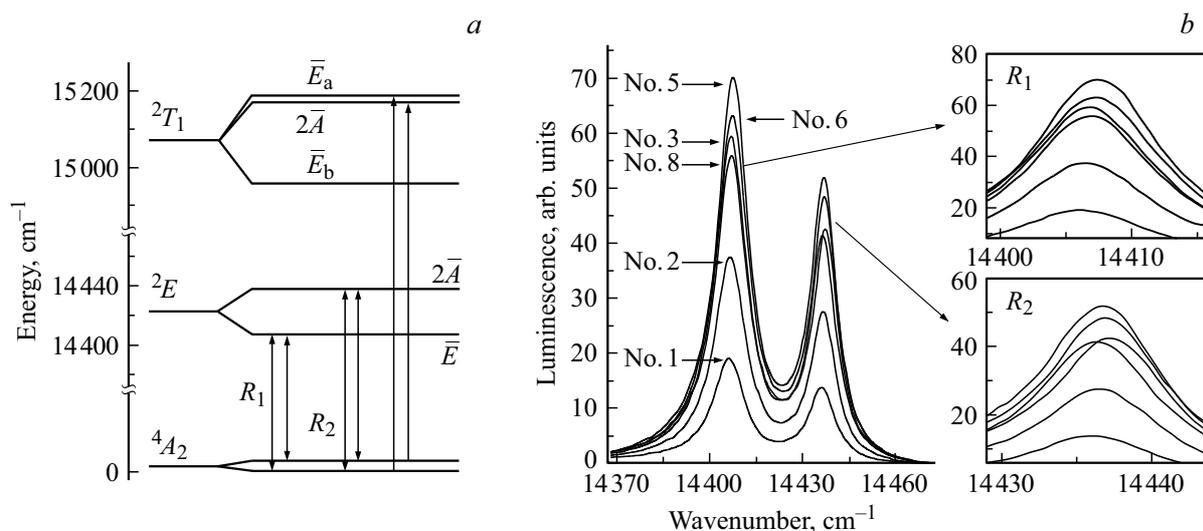


Рис. 2. (а) Уровни энергии 4A_2 , 2E , и 2T_1 состояний ионов Cr^{3+} в рубине и электронные переходы между уровнями отмеченных состояний, рассматриваемые в данной работе, (б) Спектры люминесценции полос R_1 и R_2 , возбужденных различными частотами лазерного излучения (№ 1–3, 5, 6 и 8).

люминесценции R_1 и R_2 , возбуждаемых как галогенной лампой, так и селективным излучением LD-лазера (655.08–658.5 nm) в кристалле рубина при комнатной температуре. Полученные закономерности, касающиеся как смещения пиков полос R_1 и R_2 , так и изменения расстояния между ними, позволили определить участие четырех стабильных изотопов ионов Cr^{3+} в образовании этих полос. Исследование различных разностных спектров этих полос свидетельствует о дублетной структуре каждой из них. Расщепление отмеченных дублетов при комнатной температуре превышает расщепление крамерсова дублета иона Cr^{3+} в рубине более чем на порядок.

Материалы и методы

Спектры люминесценции и поглощения ионов Cr^{3+} в монокристалле $Al_2O_3:Cr$ (0.05%) измерялись при комнатной температуре на цилиндрическом лазерном стержне диаметром 0.6 см и длиной 12 см, геометрическая ось которого была ориентирована перпендикулярно оптической оси C . Обзорные спектры пропускания в области (14 000–16 000 cm^{-1}) переходов $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$, 2E ионов Cr^{3+} в рубине регистрировались на спектрофотометре „SPECORD M40“ с разрешением 0.1 nm.

Детальные спектры поглощения полос R_1 и R_2 , а также переходов на верхние два уровня ($2\bar{A}$ и \bar{E}_a) состояния 2T_1 , измеренные по длине лазерного стержня с использованием излучения лампы накаливания (17 V, 170 W), регистрировались на спектрометре „ДФС-24“ с разрешением 0.5 Å на 550 nm.

Для возбуждения люминесценции полос R_1 и R_2 использовалось как излучение двух точечных галогенных ламп (12 V, 10 W), так и излучение лазерного диода.

Длины волны лазерного излучения варьировали в диапазоне 15 100–15 265 cm^{-1} (656–662.1 nm) (табл. 1), который соответствует области энергетического положения уровней $2\bar{A}$ и \bar{E}_a состояния 2T_1 иона Cr^{3+} . Перестройка частоты лазера осуществлялась изменением как подаваемого тока (серия 1 в табл. 1), так и температуры лазерного диода (серия 2 в табл. 1). Лазерный луч направлялся на боковую поверхность кристаллического стержня на расстоянии 1.5 см от его торца. При возбуждении люминесценции излучением галогенных ламп, кристаллический стержень помещался между двумя галогенными лампами, которые освещали боковые поверхности лазерного элемента на том же расстоянии от торца кристалла, с которого регистрировалась люминесценция на спектрометре „ДФС-24“.

Длина волны или волновое число лазерного излучения, используемого для возбуждения люминесценции кристалла, согласно данным в табл. 1, будут обозначаться в тексте как № 1, № 2 и так далее.

Результаты и обсуждение

1. Люминесценция R_1 - и R_2 -полос, возбужденных лазерным излучением

В настоящем разделе рассмотрены смещение и изменение интенсивности полос люминесценции R_1 и R_2 , полученных при комнатной температуре при возбуждении верхних уровней состояния 2T_1 лазерным излучением с различными длинами волн (табл. 1). В соответствии с [4,5] релаксация возбуждения состояния 2T_1 на уровни состояния 2E обусловлена однофононным излучением, возникающим в результате безызлучательных переходов с уровней \bar{E}_a и $2\bar{A}$ на нижний уровень \bar{E}_b состояния 2T_1 . Схема уровней состояний 4A_2 , 2E , и 2T_1 ,

Таблица 1. Мощность накачки, длина волны возбуждения и волновое число излучения лазерного диода

№	Мощность, mW	Длина волны, nm	Волновое число, cm^{-1}	№	Мощность, mW	Длина волны, nm	Волновое число, cm^{-1}
Серия 1				Серия 2			
1	39	658.50	15186.12	9	26.5	658.90	15176.90
2	61	658.89	15176.99	10	27	658.80	15179.09
3	84	659.51	15162.82	11	27.8	658.56	15184.65
4	115	660.01	15151.38	12	28.5	658.29	15190.99
5	142	660.35	15143.60	13	31.5	657.65	15205.59
6	172	660.96	15129.53	14	33	657.11	15218.11
7	195	661.54	15116.34	15	34	656.69	15227.79
8	219	662.14	15102.62	16	34.4	656.48	15232.71
				17	36	655.08	15265.31

принимаящих участие в процессах возбуждения, люминесценции и поглощения полос R_1 и R_2 в рубине, представлена на рис. 2, *a*, где вертикальными линиями отмечены электронные переходы ионов Cr^{3+} с учетом расщепления Крамера ($\sim 0.38 \text{ cm}^{-1}$) основного состояния 4A_2 . На рис. 2, *b* приведены некоторые из полученных спектров люминесценции полос R_1 и R_2 , возбужденных различными частотами лазерного излучения, соответствующими различным областям уровней $2\bar{A}$ и \bar{E}_a состояния 2T_1 . Как следует из представленных спектров, изменение частоты возбуждения люминесценции приводит как к изменению интенсивности, так и к смещению пиков люминесценции полос R_1 и R_2 .

На рис. 3, *a* приведены спектры поглощения переходов $^4A_2 \rightarrow 2\bar{A}$, \bar{E}_a (левая ось ординат), а также изменение интенсивности полос люминесценции (правая ось ординат), нормированной на мощность лазера накачки в зависимости от волнового числа возбуждения. Тот факт, что контуры изменения интенсивности люминесценции R -полос достаточно близки к контуру поглощения переходов $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$, указывает на довольно узкую спектральную область накачки люминесценции полос R_1 и R_2 . Подобное сканирование двух верхних уровней состояния 2T_1 с использованием перестраиваемого лазерного излучения позволило нам зафиксировать смещение пиков люминесценции полос R_1 и R_2 с изменением волнового числа возбуждения (рис. 3, *b, c*). Как следует из рис. 3 и данных табл. 2, четыре различных пика люминесценции были обнаружены для полос R_1 (горизонтальные штриховые линии на рис. 3, *b*) и пять пиков для полос R_2 (горизонтальные штриховые линии на рис. 3, *c*). В дополнение к спектральному положению пиков люминесценции, полученных из 17 измерений, в табл. 2 приведены также расстояния между различными пиками как полос R_1 , так и R_2 -полос, которые практически совпадают друг с другом. Более того, было получено лишь четыре различных изменения расстояния между каждой парой полос люминесценции R_1 и R_2 , возбужденных лазерным излучением (рис. 4). Аналогичные пределы диапазона изменений этого расстояния при различных измерениях были отмечены в [21].

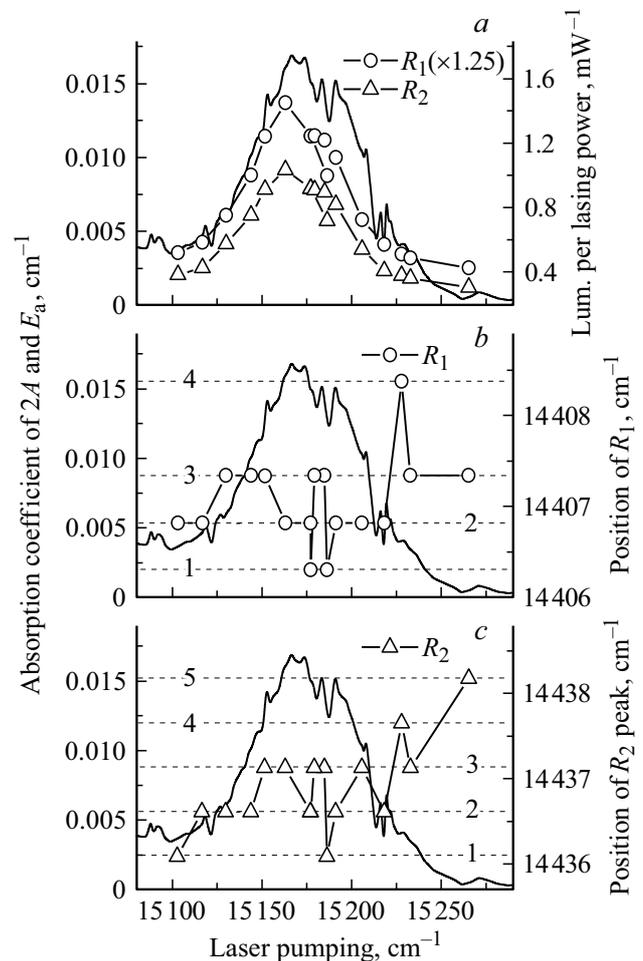
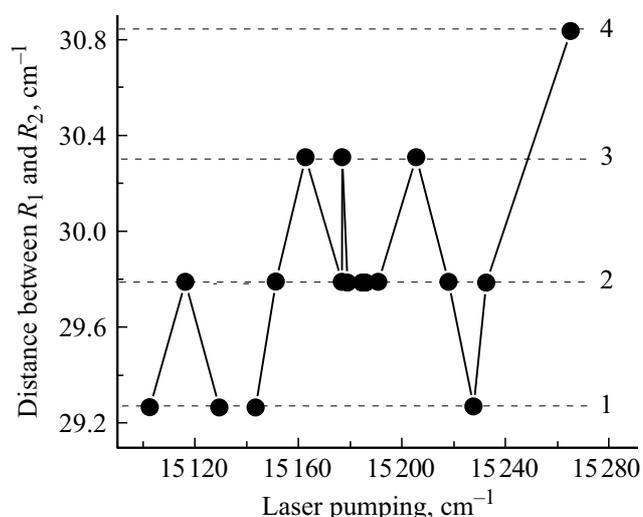


Рис. 3. Левая ось Y : (*a-c*) спектр поглощения ионов Cr^{3+} в рубине на переходах $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ ($2\bar{A}$, \bar{E}_a). Правая ось Y : (*a*) — интенсивность люминесценции полос R_1 и R_2 , нормированная на мощность лазера; (*b*) и (*c*) — распределение пиков люминесценции полос: (*b*) — R_1 (1–4), (*c*) — R_2 (1–5), в зависимости от частоты лазерного возбуждения. Горизонтальными штриховыми линиями отмечены положения пиков люминесценции, представленных в табл. 2.

Таблица 2. Пики люминесценции полос R_1 и R_2 , возбужденных различными частотами лазерного излучения, количество измерений (N) повторяющихся пиков и абсолютная величина расстояния между различными пиками R_1 - или R_2 -полос

Пик, cm^{-1}	N	Расстояние между пиками, cm^{-1}	Пик, cm^{-1}	N	Расстояние между пиками, cm^{-1}		
R_1 -полоса			R_2 -полоса				
1	14406.30	2	0.52; 1.04; 2.09	1	14436.07	2	0.52; 1.04; 1.57; 2.09
2	14406.82	7	0.52; 1.57	2	14436.61	6	0.52; 1.05; 1.57
3	14407.34	7	1.04; 0.52; 1.04	3	14437.13	5	1.04; 0.52; 0.53; 1.05
4	14408.39	1	2.09; 1.57; 1.04	4	14437.66	1	1.57; 1.05; 0.53; 0.52
				5	14438.18	1	2.10; 1.57; 1.05; 0.52

**Рис. 4.** Расстояние между пиками селективно возбужденной люминесценции полос R_1 и R_2 . Горизонтальные штриховые линии пронумерованы в соответствии с увеличением расстояния между пиками полос R_1 и R_2 . Линия 3 соответствует расстоянию между R_1 - и R_2 -полосами генерации, полученными для изотопа $^{52}\text{Cr}^{3+}$ при 300 К.

Представленные экспериментальные данные указывают на:

— явную зависимость изменения интенсивности полос люминесценции R_1 и R_2 от спектрального распределения интенсивности полос возбуждения (рис. 3, *a*);

— наличие четырех разных положений люминесцентных пиков, зависящих лишь от волнового числа лазерной накачки и повторяющихся как в полосах R_1 , так и в полосах R_2 (рис. 3, *b, c*), при различных частотах возбуждения;

— наличие четырех разных значений расстояния между полосами R_1 и R_2 , зависящих лишь от волнового числа лазерной накачки (рис. 4).

Отмеченные особенности поведения полос люминесценции позволяют предположить, что каждая из полос R_1 и R_2 включает в себя, по крайней мере, четыре полосы, которые обусловлены наличием четырех стабильных изотопов $^{50}\text{Cr}^{3+}$, $^{52}\text{Cr}^{3+}$, $^{53}\text{Cr}^{3+}$, $^{54}\text{Cr}^{3+}$ ионов Cr^{3+} .

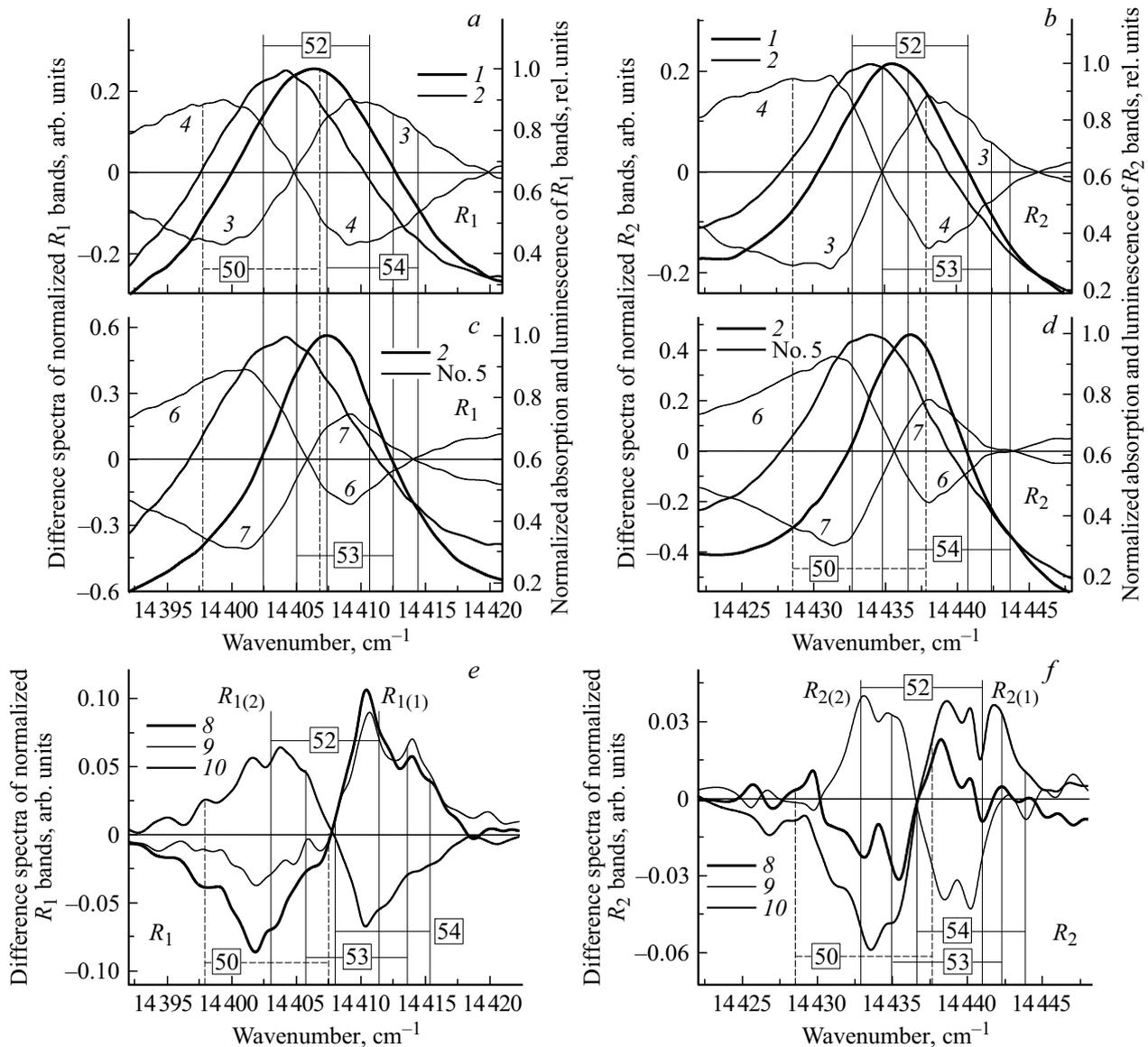
2. Структура R_1 - и R_2 -полос поглощения и люминесценции

На рис. 5, *a, b* (правая ось ординат) представлены спектры полос R_1 и R_2 как поглощения (1), так и люминесценции, возбужденных галогенной лампой (2) и лазерным излучением (5), нормированные по интенсивности. Как следует из этих спектров и данных табл. 3, полосы поглощения (1) смещены в область высоких энергий относительно полос люминесценции (2) (рис. 5, *a, b*). Однако когерентно возбужденные полосы люминесценции (5) смещены в область высоких энергий как по отношению к полосам люминесценции (2) (рис. 5, *c, d*), так и полосам поглощения (1) (табл. 3). Величины отмеченных сдвигов соответствуют расстояниям между пиками когерентно возбужденных полос люминесценции (табл. 2). В табл. 3 приведены также ширины $\Delta\nu$ (FWHM) рассматриваемых полос, откуда следует, что ширина полосы R_2 почти на 17–28% уже полосы R_1 .

На рис. 5, *a, b, c, d* (левая ось ординат) показаны разностные спектры (3 и 4) между R_1 - и R_2 -полосами поглощения (1) и люминесценции (2), а также разностные спектры (6 и 7) люминесценции (2) и (5). Каждая из R -полос образована двумя компонентами (положительной и отрицательной), которые мы назвали основными, так как каждая из них имеет свою структуру. Нулевые значения левой оси ординат соответствуют точкам пересечения исходных спектров. Относительно монотонные изменения в структуре этих основных компонент наблюдаются в разностных спектрах поглощения и люминесценции, возбужденной непрерывным спектром излучения галогенной лампы (спектры 3, 4, 6 и 7 на рис. 5, *a, b, c, d*). Более сложная структура полос R_1 и R_2 обнаруживается в разностных спектрах люминесценции, возбуждаемой только лазерным излучением (рис. 5, *e, f*), где более наглядно проявлены группы полос, образующие каждую из основных компонент. Таким образом, каждая из рассмотренных (рис. 5) R_1 - и R_2 -полос представляет собой дублет с взаимозависимым изменением интенсивности его компонент. Мы обозначили основную высокоэнергетическую компоненту полосы R_1 как $R_{1(1)}$, а низкоэнергетическую - $R_{1(2)}$ и соответственно

Таблица 3. Волновые числа пиков поглощения (1), люминесценции возбужденной галогенной лампой (2) и лазерным излучением (№ 5), ширина ($\Delta\nu$) полос R_1 и R_2 и расстояние между полосами поглощения и люминесценции

R	Поглощение, cm^{-1}		Люминесценция, cm^{-1}				Расстояние между пиками, cm^{-1}	
	1	$\Delta\nu$	Лампа 2	$\Delta\nu$	Лазер № 5	$\Delta\nu$	(1–2)	(№5–1)
R_1	14406.30	17.39	14404.22	18.67	14407.34	14.02	2.08	1.04
R_2	14435.56	12.37	14433.99	14.25	14436.61	11.67	1.57	1.05
R_2-R_1	29.26		29.77		29.27			

**Рис. 5.** (a, b, c, d) Правая ось ординат — нормированные спектры полос R_1 (a, c) и R_2 (b, d) поглощения (1) и люминесценции, возбужденной галогенной лампой (2) и лазерным излучением (№ 5) в рубине. Левая ось ординат — разностные спектры (3, 4, 6 и 7) отмеченных полос: 3 — между (1) и (2), 4 — между (2) и (1), 6 — между (2) и (№ 5), 7 — между (№ 5) и (2); (e, f) Разностные спектры (8, 9 и 10) нормированных полос люминесценции R_1 (e) и R_2 (f), возбужденных только лазерным излучением: 8 — между (№ 5) и (№ 7), 9 — между (№ 6) и (№ 7), 10 между (№ 8) и (№ 5). Вертикальными линиями отмечены спектральные положения четырех изотопов Cr^{3+} , а горизонтальными — расщепление основного состояния каждого изотопа.

для полосы R_2 как $R_{2(1)}$ и $R_{2(2)}$. Расстояния между максимумами или минимумами основных компонент, которые значительно превышают величину расщепления дублетов Крамерса, составляют $\sim 9 \text{ см}^{-1}$ для полосы R_1 и $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ для полосы R_2 .

Наличие отмеченных компонент не может быть объяснено „псевдо-штарковским“ эффектом в рубине [13–16], поскольку изменение интенсивности одной из компонент в полосе R_1 или R_2 сопровождается противоположным изменением другой. Подобное взаимозависимое поведение этих компонент характерно для двухуровневой штарковской структуры основного состояния активатора в кристалле и обусловлено как различной населенностью этих уровней, так и различными вероятностями их переходов. Возможность последнего предположения подтверждается также относительным распределением интенсивностей основных компонент полос R_1 и R_2 в спектрах их поглощения и люминесценции, возбужденной галогенной лампой (рис. 5, *a, b, c, d*). Как следует из разностного спектра 3 на рис. 5, *a, b*, интенсивность поглощения высокоэнергетических компонент $R_{1(1)}$ и $R_{2(1)}$ больше (положительные значения) интенсивности их люминесценции (отрицательные значения). Обратная зависимость наблюдается для низкоэнергетических компонент $R_{1(2)}$ и $R_{2(2)}$ (спектр 4 на рис. 5, *c, d*), интенсивность люминесценции которых (положительные значения) больше интенсивности их поглощения (отрицательные значения). Эти изменения указывают на то, что при регистрации спектров поглощения населенность нижнего уровня основного состояния 4A_2 превышала населенность его верхнего уровня. Соответственно вероятность люминесцентных переходов на верхний, менее заселенный, уровень основного состояния 4A_2 превышает вероятность переходов на более низкий и более заселенный уровень. Столь разные относительные изменения интенсивностей этих двух компонент в спектрах поглощения и люминесценции полос R_1 и R_2 приводят к их относительному смещению, как это видно на рис. 5, *a, b* и в табл. 3.

3. Спектральное положение компонент $R_{1(1)}$, $R_{1(2)}$ и $R_{2(1)}$, $R_{2(2)}$ изотопов Cr^{3+}

В разд. 3 мы предположили, что смещение R_1 - и R_2 -полос люминесценции ионов Cr^{3+} в рубине может быть связано с наличием в нем четырех стабильных изотопов этого иона. Исходя из последовательности расположения спектральных полос изотопов ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$ в полосах R_1 и R_2 основного изотопа ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$, наблюдаемого в рубине при 4–5 К [8,9] (рис. 1), мы попытались определить изотопную структуру этих полос при 300 К, используя данные из табл. 2 и рис. 4–6. В связи с этим рассмотрением ещё раз уточним, что добавление индекса (1) или (2) в обозначение полос R_1 и R_2 подразумевает переход с участием нижнего (первого) уровня основного состояния 4A_2 , или с участи-

ем верхнего (второго) уровня основного состояния 4A_2 соответственно.

Частоты лазерных переходов основного изотопа ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$ в рубине [3] не соответствуют максимумам полос R_1 и R_2 ни в спектрах поглощения, ни люминесценции (рис. 5, *a, b, c, d*), а находятся в области максимального изменения интенсивностей основных низкоэнергетических компонент $R_{1(2)}$ и $R_{2(2)}$ (рис. 5, *e, f*). Расстояние между этими компонентами соответствует экспериментально полученному значению 30.3 см^{-1} (линия 3 на рис. 4). Похожее, но противоположное максимальное изменение интенсивности разностных спектров в области основных высокоэнергетических компонент этих полос, также с расстоянием между ними 30.3 см^{-1} , определяет частоту вторых компонент $R_{1(1)}$ и $R_{2(1)}$ этого изотопа. Расстояние между $R_{1(1)}$ и $R_{1(2)}$, а также между $R_{2(1)}$ и $R_{2(2)}$ составляет 8.1 см^{-1} (рис. 5, 6) и определяет величину дополнительного расщепления каждого из дублетов полос R_1 и R_2 .

Как следует из спектров на рис. 5, *a, b* низкоэнергетические компоненты $R_{1(2)}$ и $R_{2(2)}$ изотопа ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$ находятся в точках пересечения полос поглощения (1) и люминесценции (2) или в нулевых точках разностных спектров (3) и (4). В разностных спектрах на рис. 5, *e, f* они соответствуют вторым максимумам (положительная область) или минимумам (отрицательная область), расположенным после компонент изотопа ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$. Расстояние между отмеченными компонентами изотопа ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$ составляет 29.80 см^{-1} (линия 2 на рис. 4) и равно расстоянию между полосами поглощения R_1 и R_2 (табл. 3). Таким же образом высокоэнергетические компоненты $R_{1(1)}$ и $R_{2(1)}$ этого изотопа соответствуют вторым максимумам или минимумам (после компонент изотопа ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$) второй основной компоненты полос R_1 и R_2 с расстоянием между ними 29.80 см^{-1} (рис. 5, *e, f*). Расстояние между $R_{1(2)}$ и $R_{1(1)}$, а также $R_{2(2)}$ и $R_{2(1)}$ составляет 7.58 см^{-1} (рис. 6) и определяет величину дополнительного расщепления каждого из дублетов полос R_1 и R_2 .

Высокоэнергетическая компонента $R_{1(1)}$ изотопа ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$ и низкоэнергетическая компонента $R_{1(2)}$ изотопа ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$ последовательно расположены [10] в центре полосы R_1 и соответствуют зарегистрированным пикам люминесценции 2 и 3 в табл. 2 и представлены на рис. 6. Низкоэнергетические компоненты $R_{1(2)}$ и $R_{2(2)}$ изотопа ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$ находятся на низкоэнергетических крыльях полос R_1 и R_2 , как показано на рис. 5, *e, f* и рис. 6. Расстояние между ними составляет 30.84 см^{-1} и соответствует линии 4 на рис. 4. Высокоэнергетическая компонента $R_{2(1)}$ (пик 4 полосы R_2 в табл. 2) полосы R_2 изотопа ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$ находится на таком же расстоянии от $R_{1(1)}$ и совпадает с максимумами и минимумами второй основной компоненты полос R_2 (спектры 3, 4, 6 и 7 на рис. 5, *a, b, c, d*). Расстояние между $R_{1(1)}$ и $R_{1(2)}$, а также между $R_{2(1)}$ и $R_{2(2)}$ равно 9.14 см^{-1} (рис. 6).

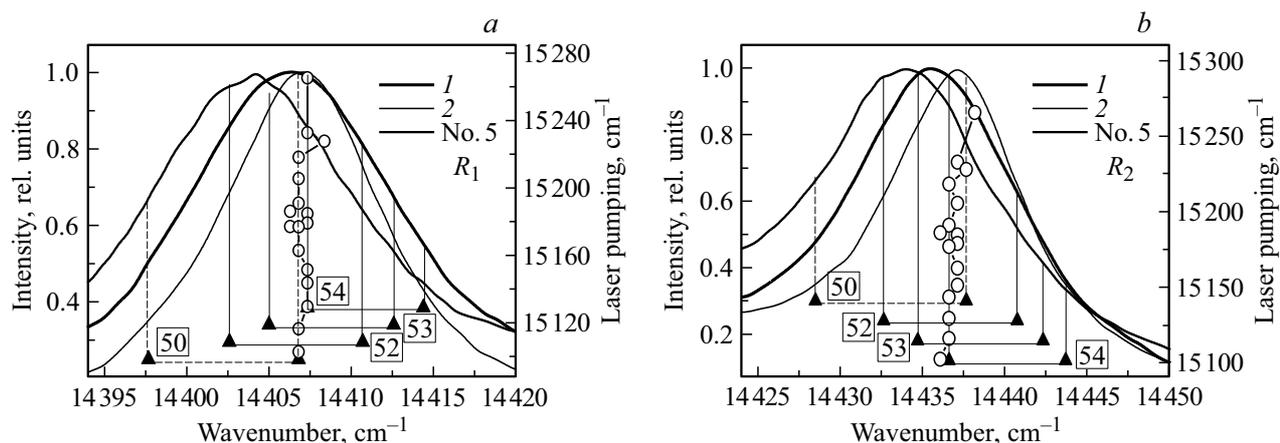


Рис. 6. Левая ось ординат — спектральное распределение интенсивности нормированных полос R_1 (a) и R_2 (b) поглощения (1), а также их люминесценции, возбужденной галогенной лампой (2) и лазерным излучением (№ 5); (▲) — спектральное положение дублетных компонент полос R_1 (a) и R_2 (b) ионов $^{50}\text{Cr}^{3+}$, $^{52}\text{Cr}^{3+}$, $^{53}\text{Cr}^{3+}$ и $^{54}\text{Cr}^{3+}$ в рубине. Правая ось ординат — смещение R_1 (a) и R_2 (b) полос люминесценции (○) в зависимости от волнового числа лазерной накачки.

Таблица 4. Изотопные изменения величины расщепления (Δ) состояния 4A_2 , спектрального положения дублетов каждой из R_1 и R_2 полос, а также расстояния между ними при комнатной температуре в рубине. (Длины волн, выделенные жирным шрифтом и курсивом, соответствуют лазерным переходам иона Cr^{3+} в рубине [1,2,14].)

Изотоп	Масса (M), Da	Доля, %	4A_2 (Δ), cm^{-1}	$\bar{E}(^2E) \leftrightarrow ^4A_2$, cm^{-1} (nm)		$2\bar{A}(^2E) \leftrightarrow ^4A_2$, cm^{-1} (nm)		$R_2 - R_1$, cm^{-1}
				$R_{1(1)}$	$R_{1(2)}$	$R_{2(1)}$	$R_{2(2)}$	
^{50}Cr	49.946	4.35	9.14	14406.82 (694.12)	14397.68 (694.56)	14437.66 (692.63)	14428.52 (693.07)	30.84
^{52}Cr	51.941	83.79	8.10	14410.71 (693.93)	14402.61 (694.32)	14441.02 (692.47)	14432.92 (692.86)	30.31
^{53}Cr	52.941	9.50	7.58	14412.59 (693.84)	14405.01 (694.20)	14442.39 (692.41)	14434.81 (692.77)	29.80
^{54}Cr	53.939	2.36	7.06	14414.40 (693.75)	14407.34 (684.09)	14443.67 (692.35)	14436.61 (692.68)	29.27

Что касается изотопа $^{54}\text{Cr}^{3+}$, то положение низкоэнергетической компоненты $R_{2(2)}$ соответствует нулевой точке в разностных спектрах полосы R_2 на рис. 5, e, f (пик 2 полосы R_2 в табл. 2). Расстояние между компонентой $R_{2(2)}$ и отмеченной выше компонентой $R_{1(2)}$ составляет 29.27 cm^{-1} и соответствует как линии 1 на рис. 4, так и расстоянию между возбужденными галогенной лампой полосами люминесценции R_1 и R_2 (табл. 3). Компоненты $R_{1(1)}$ и $R_{2(1)}$ расположены в области наиболее высокоэнергетических крыльев полос R_1 и R_2 (рис. 5, e, f). Расстояние между ними также равно 29.27 cm^{-1} . Расстояние между $R_{1(1)}$ и $R_{1(2)}$, а также между $R_{2(1)}$ и $R_{2(2)}$ составляет 7.06 cm^{-1} (рис. 6).

Таким образом, именно изменение одинаковых величин расщепления дублетов полос R_1 и R_2 каждого конкретного изотопа иона Cr^{3+} в зависимости от массового числа изотопа может быть объяснено изменением расщепления основного состояния 4A_2 каждого из этих изотопов.

Результаты, полученные в этом разделе, представлены в табл. 4.

На основе сравнительного анализа спектров поглощения и люминесценции полос R_1 и R_2 при 300 К и спектров, полученных при гелиевых температурах [8–11], было обнаружено, что относительное изменение расстояния между этими полосами изотопов $^{50}\text{Cr}^{3+}$, $^{52}\text{Cr}^{3+}$, $^{53}\text{Cr}^{3+}$, $^{54}\text{Cr}^{3+}$ определяется значениями 0.51–0.53, 1.03–1.05 и 1.57 cm^{-1} . Изменение дублетного расщепления каждой из этих полос определяется величинами 0.52, 1.04, 1.56 и 2.08 cm^{-1} . Полученные значения очень близки к расстояниям между пиками этих полос люминесценции, возбуждаемых когерентным излучением (табл. 2) и галогенной лампой, а также между пиками их полос поглощения (табл. 3). Такое совпадение означает, что каждый пик люминесценции или поглощения полосы R_1 или R_2 обусловлен одним из дублетных компонент этих полос или их перекрытием.

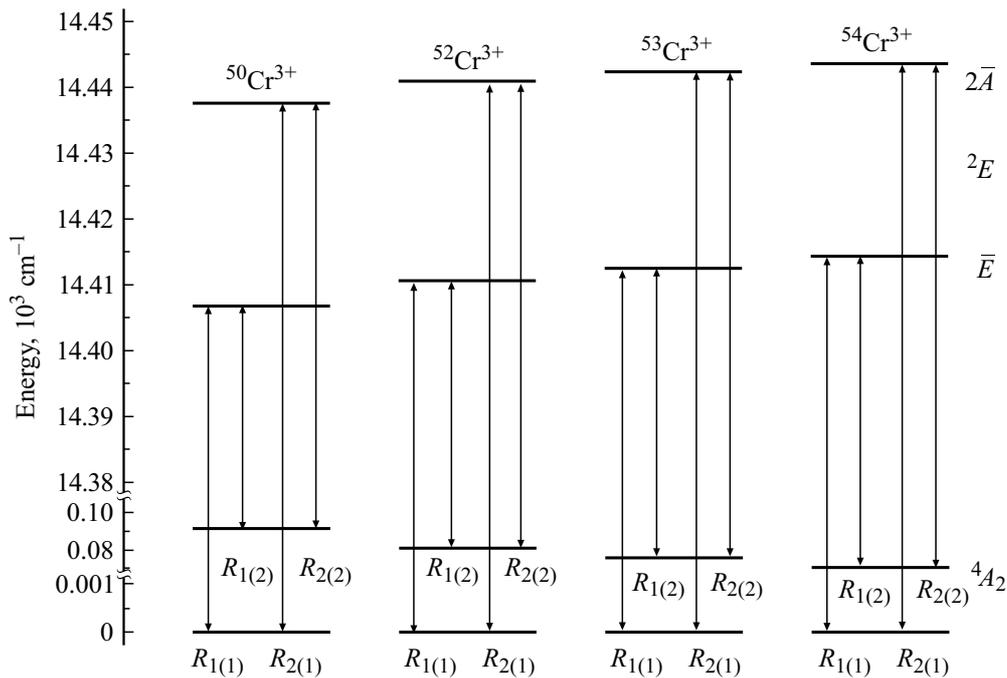


Рис. 7. Уровни энергии состояний 4A_2 и 2E изотопов ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$ и ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$ в рубине при комнатной температуре и соответствующие переходы между ними. Переходы, соответствующие лазерному излучению кристаллов рубина отмечены утолщенными вертикальными линиями.

4. Изотопический сдвиг энергетических уровней 4A_2 и 2E состояний Cr^{3+} в рубине

На рис. 7 представлена упрощённая диаграмма уровней энергии состояний 4A_2 и 2E с соответствующими переходами между ними для изотопов ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$ в рубине, построенная в соответствии с результатами, полученными в предыдущем разделе. Как следует из представленной схемы, частоты высокоэнергетических компонент $R_{1(1)}$ полосы R_1 и $R_{2(1)}$ полосы R_2 определяют энергетическое положение уровней \bar{E} и $2\bar{A}$ соответственно. Низкоэнергетические компоненты $R_{1(2)}$ полосы R_1 и $R_{2(2)}$ полосы R_2 также определяют энергетические положения уровней \bar{E} и $2\bar{A}$, но с учетом величины дополнительного расщепления основного состояния 4A_2 . Изотопические зависимости этих компонент или изотопическое изменение энергии этих уровней с изменением массы (M) изотопа показаны на рис. 8. Изменение наклона линейных зависимостей и соответственно расстояния между высокоэнергетической и низкоэнергетической компонентами полосы R_1 (рис. 8, *a*) или R_2 (рис. 8, *b*) позволяют оценить изотопическое изменение расщепления основного состояния 4A_2 . В обоих случаях сходимость отмеченных линейных зависимостей с уменьшением $M^{-1/2}$ указывает на линейное уменьшение расстояния между уровнями состояния 4A_2 (рис. 8, *c*), т.е. сжатие этого мультиплета с увеличением массы изотопа.

Аналогичные зависимости низкоэнергетических составляющих полос R_1 и R_2 (рис. 8, *d*), а также их высо-

коэнергетических составляющих (рис. 8, *e*) определяют уменьшение расстояния между соответствующими уровнями $2\bar{A}$ и \bar{E} (рис. 8, *f*) метастабильного состояния 2E с увеличением массы изотопа. Однако линейное сжатие мультиплета 2E наблюдается только для изотопов ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$ и ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$ (рис. 8, *f*). Начиная с изотопа ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$, а затем ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, эта зависимость отклоняется в сторону более низких энергий. В результате изменение расщепления состояния 2E с ростом $M^{-1/2}$ принимает форму гауссова распределения, где расстояние между уровнями $2\bar{A}$ и \bar{E} меньше ожидаемого. Кроме того, как уже отмечалось во „Введении“, рассматриваемые уровни неравномерно уширены при комнатной температуре, а полосы R_1 и R_2 асимметрично смещены в низкоэнергетическую область спектра [22]. Мы попытались понять, насколько структурные особенности уровней, принимающих участие в формировании R_1 - и R_2 -полос ответственны за указанные изменения этих полос при комнатной температуре. Как видно на рис. 9, относительное распределение компонент каждого стабильного изотопа в каждой из полос R_1 и R_2 заметно отличается друг от друга. Дублетные компоненты изотопов ${}^{50,52}\text{Cr}^{3+}$ и ${}^{53,54}\text{Cr}^{3+}$ попарно сдвинуты к центру полосы R_2 по сравнению с полосой R_1 , что свидетельствует о разных ширинах полос R_1 и R_2 и противоположной последовательности расположения их низкоэнергетических компонент ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$ и высокоэнергетических компонент ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$ (рис. 5, 6, 9). Данные, представленные на рис. 9, фактически, определяют ширину каждой из полос R_1 и R_2 , а также каждой компоненты этих полос. Точки пе-

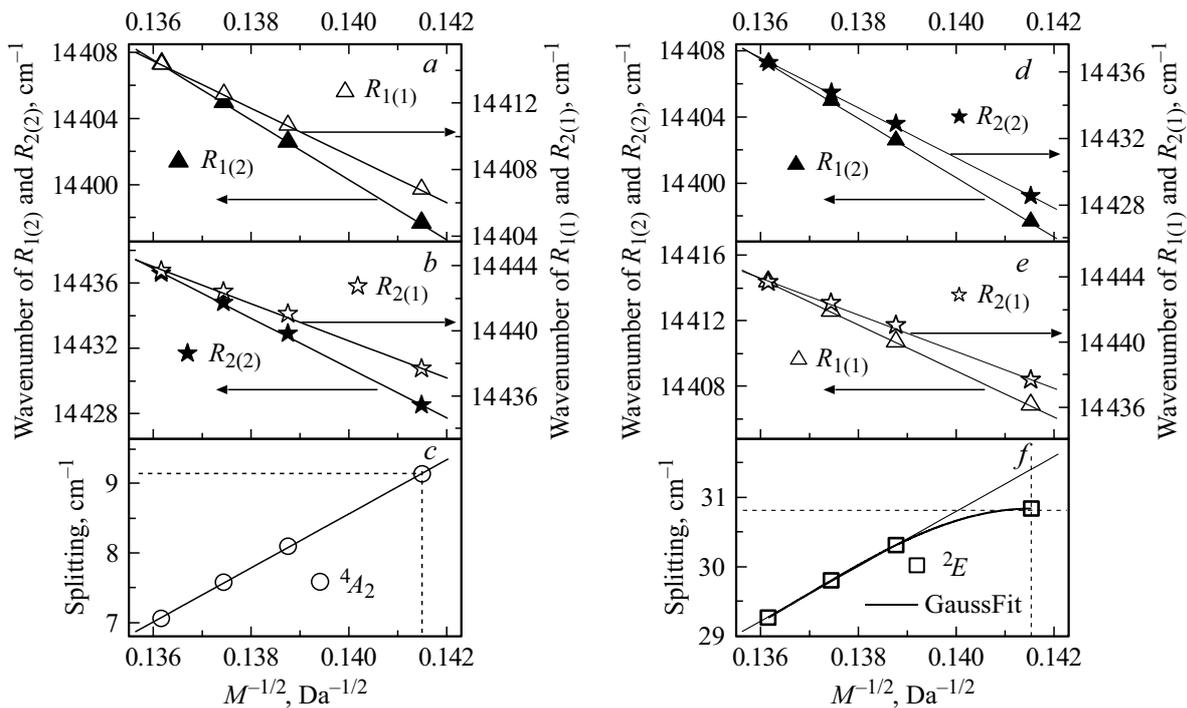


Рис. 8. Изотопические смещения дублетных компонент R_1 (a) и R_2 (b) полос, а также их низкоэнергетических (d) и высокоэнергетических (e) компонент. Изотопное изменение величин расщепления основного состояния 4A_2 (c), а также состояния 2E — (f). Интервалы изменения волнового числа составляют 12 cm^{-1} для (a), (b), (d) и (e) и 2.8 cm^{-1} для (c), (f). Точки пересечения вертикальных и горизонтальных штриховых линий на (c) и (f) соответствуют величинам расщепления 4A_2 - и 2E -состояний самого легкого изотопа ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$.

рассечения вертикальных и горизонтальных штриховых линий на (c) и (f) соответствуют величинам расщепления 4A_2 - и 2E -состояний самого легкого изотопа ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$.

Полная ширина высокоэнергетической составляющей полосы R_1 (переходы с участием нижнего уровня 4A_2 и \bar{E} уровней всех изотопов) соответствует расстоянию между значениями крайних компонент $R_{1(1)}$, равному 7.58 cm^{-1} . Ширина низкоэнергетической компоненты полосы R_1 (переходы с участием верхнего уровня 4A_2 и \bar{E} уровней всех изотопов) также определяется как расстояние между крайними компонентами $R_{1(2)}$ и равна 9.66 cm^{-1} . Сумма этих значений (17.24 cm^{-1}) определяет общую ширину полосы R_1 и практически совпадает с шириной ее полосы поглощения (табл. 3), а разность между ними (2.08 cm^{-1}) определяет общую ширину верхних уровней основного 4A_2 -состояния этих изотопов. Также для полосы R_2 (переходы с участием нижнего уровня 4A_2 и $2\bar{A}$ уровней всех изотопов) были определены ширины высокоэнергетических компонент $R_{2(1)}$ (6.01 cm^{-1}) и низкоэнергетических компонент $R_{2(2)}$ (8.09 cm^{-1}) с разницей между ними 2.08 cm^{-1} . Сумма этих компонент, или общая ширина полосы R_2 , составляет 14.1 cm^{-1} , что практически совпадает с шириной полосы люминесценции, возбужденной в рубине галогенной лампой (табл. 3).

Превышение ширины низкоэнергетических компонент полос поглощения R_1 и R_2 по сравнению с их высокоэнергетическими компонентами при комнатной температуре приводит к их неравномерному уширению

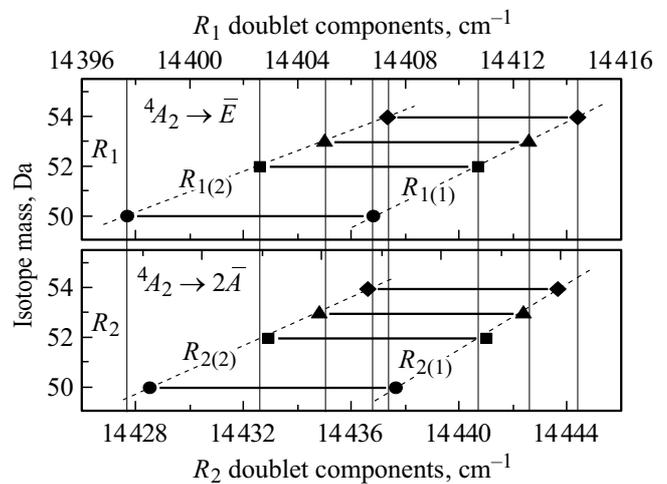


Рис. 9. Спектральное положение компонент дублетов полос R_1 и R_2 изотопов ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$ и ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$ в рубине (в диапазоне 20 cm^{-1}). Горизонтальные линии соответствуют расстоянию между компонентами каждого дублета, а вертикальные указывают положения компонент полосы R_1 . Штриховые диагонали демонстрируют линейное изменение смещения компонент каждой из полос R_1 и R_2 в зависимости от массы изотопа.

и асимметричному смещению в низкоэнергетическую область спектра. Еще большее смещение этих полос наблюдается в спектрах люминесценции, возбужденных галогенной лампой, из-за преобладания интенсивности их низкоэнергетических составляющих (рис. 5, а). Таким образом, комбинированная структура энергетических уровней ионов Cr^{3+} , образованных четырьмя стабильными изотопами этих ионов, приводит к неоднородному уширению уровней и сдвигает центр полос R_1 и R_2 в длинноволновую область согласно данным работы [22].

Усредненные значения измеренного изотопического сдвига компонент дублетов R -полос составляют: 1.90 cm^{-1} для $R_{1(1)}$, 2.42 cm^{-1} для $R_{1(2)}$, 1.51 cm^{-1} для $R_{2(1)}$ и 2.03 cm^{-1} для $R_{2(2)}$. Изотопический сдвиг верхнего энергетического уровня основного состояния 4A_2 составляет 0.52 cm^{-1} . Именно величина 0.52 cm^{-1} определяет кратность изменения расстояния между различными пиками люминесценции (рис. 2), расположенными внутри каждой из полос R_1 и R_2 , полученными селективным возбуждением энергетических уровней состояния 2T_1 . Расстояния между этими пиками (табл. 2) определяются значениями ≈ 0.52 , 0.52×2 , 0.52×3 и $0.52 \times 4 \text{ cm}^{-1}$ для каждой полосы R_1 и R_2 в кристалле рубина. И наконец, изотопический сдвиг расщепления уровней состояния 2E определяется величиной 0.39 cm^{-1} .

Выводы

В представленной работе сообщается о селективном возбуждении люминесценции полос R_1 и R_2 в кристалле $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ (0.05%) (рубин) с использованием излучения перестраиваемого лазерного диода, сканирующего уровни $2\bar{A}$ и \bar{E}_a состояния 2T_1 ионов Cr^{3+} при комнатной температуре. Подобное возбуждение этих уровней, состоящих из уровней четырех стабильных изотопов ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$, ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$ и ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$, приводит к возникновению полос люминесценции R_1 и R_2 , образованных соответствующими полосами отмеченных изотопов. В зависимости от степени соответствия уровня энергии того или иного изотопа энергии возбуждающего излучения происходит смещение максимумов полос люминесценции, изменение расстояния между ними, а также изменение ширины каждой из этих полос. Комплексная и, более того, дублетная структура полученных полос люминесценции отчетливо наблюдается в разностных спектрах селективно возбужденных полос R_1 и R_2 , а также в разностных спектрах их полос поглощения и люминесценции, возбужденной галогенной лампой. Дублетная структура каждой из полос R_1 или R_2 проявляется в возникновении двух (низкоэнергетической и высокоэнергетической) компонент с противоположным изменением их интенсивности при различных способах получения этих полос. Основываясь на известных данных, полученных в низкотемпературных исследованиях полос R_1 и R_2 в рубине, для всех отмеченных изотопов ионов Cr^{3+} при 300 К определены дублеты этих

полос и величины их расщепления, что подтверждается идентификацией компонент, соответствующих лазерным переходам изотопа ${}^{52}\text{Cr}^{3+}$.

Отрицательная корреляция интенсивностей дублетных компонент полос R_1 и R_2 всех четырех изотопов ионов Cr^{3+} , линейная зависимость изотопического смещения каждой из компонент полос R_1 или R_2 и расстояния между ними свидетельствуют о наличии дополнительного, второго, штарковского уровня основного состояния 4A_2 иона Cr^{3+} в рубине, как и предполагалось в [18,19]. Расстояние между этими уровнями соответствует расщеплению дублетов R_1 - или R_2 -полос каждого изотопа и изменяется от 9.14 до 7.04 cm^{-1} при увеличении массы изотопа. Полученная схема энергетических уровней четырех изотопов ионов Cr^{3+} достаточно наглядно демонстрирует сжатие мультиплетов 4A_2 и 2E , сопровождающееся одновременным увеличением энергетического интервала между ними при возрастании массы изотопа, т.е. при увеличении силы кристаллического поля. Определены величины линейного изотопического смещения каждой компоненты полос R_1 и R_2 , а также расщепления 4A_2 -состояния. Также показано, что область максимальной интенсивности полос R_1 и R_2 в рубине формируется перекрытием высокоэнергетической компоненты изотопа ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$ и низкоэнергетических компонент изотопов ${}^{54}\text{Cr}^{3+}$ и ${}^{53}\text{Cr}^{3+}$, что и приводит к относительному смещению полос поглощения и люминесценции на величины, кратные величине изотопического сдвига ($\sim 0.52 \text{ cm}^{-1}$) расщепления основного состояния 4A_2 . Более компактное распределение дублетных компонент четырех изотопов относительно друг друга внутри R_2 -полосы по сравнению с R_1 -полосой приводит к различной ширине этих полос и отклонению от линейности изотопического сдвига ($\sim 0.39 \text{ cm}^{-1}$) величины расщепления 2E -мультиплета. Максимальное отклонение изотопического сдвига наблюдается для изотопа ${}^{50}\text{Cr}^{3+}$, что, вероятно, связано с максимальным количеством релаксационных процессов с участием наиболее низко расположенных уровней $2\bar{A}$ и \bar{E} этого изотопа.

Двухуровневая штарковская структура основного состояния 4A_2 иона Cr^{3+} в рубине позволяет объяснить что:

— уширение и асимметричный сдвиг в длинноволновую область полосы R_1 в спектрах гигантских лазерных импульсов в рубине [22] происходит в результате перераспределения интенсивностей дублетных компонент;

— при изменении температуры кристалла от 0 до 50°C , которое в [17] приравнивается к пьезоспектроскопическому воздействию (изменение температуры рубина на 5°C соответствует направленному давлению 0.1 GPa), полосы люминесценции R_1 и R_2 сдвигаются в область их низкоэнергетических компонент. Таким образом, можно предположить, что пьезоспектроскопический эффект в кристаллах рубина обусловлен в основном изменением величины расщепления основного состояния различных изотопов;

— воздействие на кристалл излучения аргонового лазера или внешнего электрического поля при 10 и 77 К [13–16], приводит к различному смещению электронных оболочек всех четырех стабильных изотопов ионов Cr^{3+} в рубине и изменению расстояния между различными компонентами дуплетов R_1 - и R_2 -полос этих изотопов. Возникновение „псевдо-штарковского“ расщепления этих полос, величина которого зависит от изменения силы электрического поля или мощности лазерного излучения, по-видимому, связано с изменением расстояния между высокоэнергетической компонентой изотопа $^{50}\text{Cr}^{3+}$ и низкоэнергетической компонентой изотопа $^{54}\text{Cr}^{3+}$.

Список литературы

- [1] Maiman T.H. // Phys. Rev. 1961. V. 123. P. 1145.
- [2] Maiman T.H., Hoskins R.H., D'Haenens L.J., Asawa C.K., Evtuhov V. // Phys. Rev. 1961. V. 123. P. 1151.
- [3] McClung T.H., Schwarz S.E., Mayers F.J. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 10. P. 3139. doi 10.1063/1.1728582
- [4] Nelson D.F., Sturrgy M.D. // Phys. Rev. 1965. V. 137. P. A1117. doi 10.1103/PhysRev.137.A1117
- [5] Calviello J.A., Fisher E.W., Heller Z.H. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 8. P. 156. doi 1063/1.1703178
- [6] Лазеры. Оптические когерентные квантовые генераторы и усилители / Сборник статей / Пер. с англ. под ред. Жаботинского М.Е., Шмаонова Т.А. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 470 с.
- [7] Henderson B. // Optical Spectroscopy of Inorganic Solid. Chapter 28, Spectroscopic Measurements. Clarendon Press, 2006. 27 p.
- [8] Ramdas Anant K. // Purdue University. DMR 0705793.
- [9] Jessop P.E., Szabo A. // Opt. Commun. 1980. V. 33. N 3. P. 301. doi 10.1016/0030-4018(80)90248-5
- [10] Riesen H., Rebane A.K., Szabo A., Carceller I. // Opt. Express. 2012. V. 20. N 17. P. 19039.
- [11] Imbusch G.F., Yen W.M., Schawlow A.L., Devlin G.E., Remeika J.P. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 2A. P. A481. doi 10.1103/PhysRev.136.A481
- [12] Riley L.W., Bass M., Hahn E.L. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7. N 4. P. 88. doi 10.1063/1.1754325
- [13] Kaiser W., Sugano S., Wood D.L. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. N 11. P. 605. doi 10.1103/PhysRevLett.6.605
- [14] Каплянский А.А., Медведев В.Н. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 9. С. 2704.
- [15] Liao P.F., Glass A.M., Humphrey L.M. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 5. P. 2276. doi 10.1103/PhysRevB.22.2276
- [16] Басун С.А., Каплянский А.А., Феофилов С.П. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 6 (12). С. 2047; Basun S.A., Kaplanskii A.A., Feofilov S.P. // Sov. Phys. JETP. 1984. V. 60. (6). P. 1182.
- [17] He J., Clarke D.R. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. N 5. P. 1347. doi 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08493.x
- [18] Artman J.O., Morphy J.C. // Phys. Rev. 1964. V. 135. N 6A. P. A1622.
- [19] Krebs J.J. // Phys. Rev. 1967. V. 155. N 2. P. 246.
- [20] Веремейчик Е.Ф., Гваладзе Т.В., Гречушников Б.Н., Свиридов Д.Т. // Кристаллография. 1974. Т. 19. В. 5. С. 1016.
- [21] Ragan D.D., Gustavsen R., Schifer D. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. N 12. P. 5539. doi 10.1063/1.351951
- [22] McClung F.G., Hellwarth R.W. // Proc. IEEE. 1963. V. 51. P. 46.