

## ЛАЗЕРНЫЙ СТУПЕНЧАТЫЙ РЕЗОНАНСНЫЙ ФОТОЭФФЕКТ НА ПРИМЕСНЫХ ИОНАХ $Nd^{3+}$ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА $ZrO_2$

*В.С.Летохов, С.К.Секацкий, С.Б.Миров<sup>1)</sup>*

*Институт спектроскопии АН СССР  
142092, Троицк, Московская обл.*

<sup>1)</sup>*Институт общей физики АН СССР  
117942, г. Москва*

Поступила в редакцию 23 июля 1991 г.

Обсуждается возможность наблюдения лазерного ступенчатого резонансного фотоэффекта. Приведены данные о фотоэмиссии электронов с поверхности кристаллов  $ZrO_2:Nd^{3+}$ , которые интерпретированы как наблюдение данного эффекта.

В настоящее время хорошо известна и продолжает интенсивно изучаться лазерная резонансная ступенчатая фотоионизация свободных атомов и молекул<sup>1</sup>. Представляет большой интерес попытаться наблюдать эффект резонансной ступенчатой фотоионизации для примесных частиц на поверхности.

Можно указать твердотельную систему, для которой существует набор изолированных энергетических уровней между основным состоянием системы и ее границей ионизации. Это - находящиеся в кристаллической диэлектрической матрице ионы переходных металлов с достраивающейся  $d$ -или  $f$ -оболочкой. В таком кристалле возникает набор энергетических уровней, принадлежащих  $d^n$  или  $f^n$  конфигурации иона переходного металла. Последовательное ступенчатое резонансное лазерное возбуждение редкоземельных ионов в матрицах неоднократно наблюдалось (см., например,<sup>2</sup> и ссылки там). Авторами была поставлена задача поиска и изучения ступенчатого резонансного лазерного фотоэффекта в таких средах. Идея эксперимента иллюстрируется на рис. 1. Лазерное излучение различными способами может перевести находящийся в матрице ион в высоколежащее состояние, с которого возможен перенос энергии на матрицу с образованием электрона выше уровня вакуума и последующим выходом его из диэлектрика (фотоэффект).

Исследуемые образцы прижимались к металлическому электроду и под углом примерно  $45^\circ$  облучались наносекундными лазерными импульсами, сфокусированными в пятно площадью  $7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ . На электрод с образцом подавалось постоянное напряжение от  $-2,5$  до  $+2,5$  кВ, которое направляло фотоэлектроны (фотоионы) на вторичный электронный умножитель ВЭУ-6 с заземленным входом. Исследования проводились в вакуумной камере, откачиваемой обычным диффузионным насосом через азотную ловушку (вакуум порядка  $10^{-5}$  торр). Некоторые контрольные эксперименты были проведены в условиях безмасляного вакуума того же порядка  $10^{-5}$  торр; заметных отличий в величине электронного и ионного сигналов не обнаружено. Для измерений брались только сколотые образцы, предварительно промываемые в спирте и ацетоне.

Отметим, что ранее неоднократно наблюдалась фотоэмиссия из диэлектрических кристаллов под действием лазерного излучения мощностью  $10^3 < P < 10^9 \text{ Вт/см}^2$ , которая объясняется многофотонным нерезонансным

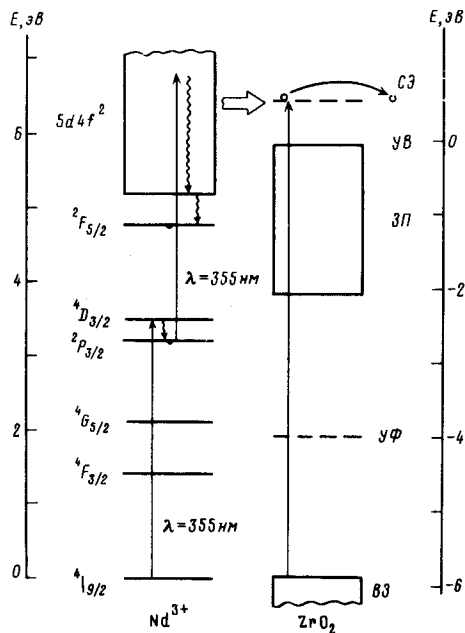


Рис. 1. Схема, поясняющая процесс лазерного ступенчатого резонансного фотоэффекта. Слева указаны некоторые уровни энергии иона  $Nd^{3+}$  в матрице, за нуль энергии принята энергия основного состояния. Справа - упрощенная зонная структура матрицы. ВЗ - валентная зона, ЗП - зона проводимости, УФ - уровень Ферми, СЭ - свободный электрон, УВ - уровень вакуума. Процесс передачи возбуждения указан широкой стрелкой

фотоэффектом либо эффектами, связанными с поглощающими неоднородностями малого размера <sup>3,4</sup>. Для всех исследованных образцов и длин волн нами также была зарегистрирована нерезонансная фотоэмиссия электронов и ионов, соответствующий экспериментальный материал будет опубликован позже.

На рис. 2 приведена зависимость выхода фотоэлектронов  $N_{фэ}$  от энергии лазерных импульсов  $E_{лаз}$  для третьей гармоники лазера на неодимовом стекле (полуширина импульса  $T_{1/2} = 15$  нс, длина волны 355 нм). Для активированного образца  $ZrO_2 : Nd^{3+}$  (концентрация ионов Nd составляла 0,3 ат.%, кристалл  $ZrO_2$  был стабилизирован 16% окиси Gd) наблюдается снижение более чем на порядок порога появления квадратичной зависимости выхода фотоэффекта по сравнению с аналогичным порогом обычного нерезонансного двухфотонного фотоэффекта (кривые 2 - 4) во всех исследованных образцах, в том числе и в неактивированных кристаллах. Такое различие в порогах не наблюдается при облучении образцов наносекундными импульсами второй гармоники лазера на неодимовом стекле (532 нм) и азотного лазера (337 нм). Это мы связываем с наличием двухступенчатого резонансного фотоэффекта в кристалле  $ZrO_2 : Nd^{3+}$  при облучении его на длине волны 355 нм. Приведем соответствующие оценки.

Излучение с длиной волны 355 нм лежит в области прозрачности кристалла  $ZrO_2$  <sup>5</sup> и вызывает следующую последовательность переходов иона  $Nd^{3+}$  (см. рис. 1):  $4I_{9/2} \rightarrow 4D_{5/2}$  (сечение порядка  $10^{-19}$  см<sup>2</sup>), затем быстрая субнаносекундная безызлучательная релаксация  $4D_{3/2} \sim 2P_{3/2}$  <sup>6,7</sup> и переход  $2P_{3/2}$  - уровень  $5d4f^2$  конфигурации. Уровни  $5d4f^2$  конфигурации иона  $Nd^{3+}$  занимают в кислородных кристаллах очень широкий энергетический диапазон в несколько тысяч см<sup>-1</sup>, и нет оснований полагать, что отличие положений уровней  $d$ -конфигурации в матрицах YAG и  $ZrO_2$  столь велико, что способно вывести указанный  $f-d$ -переход из резонанса (данные об уровнях  $d$ -конфигурации в YAG см. в <sup>8</sup>).

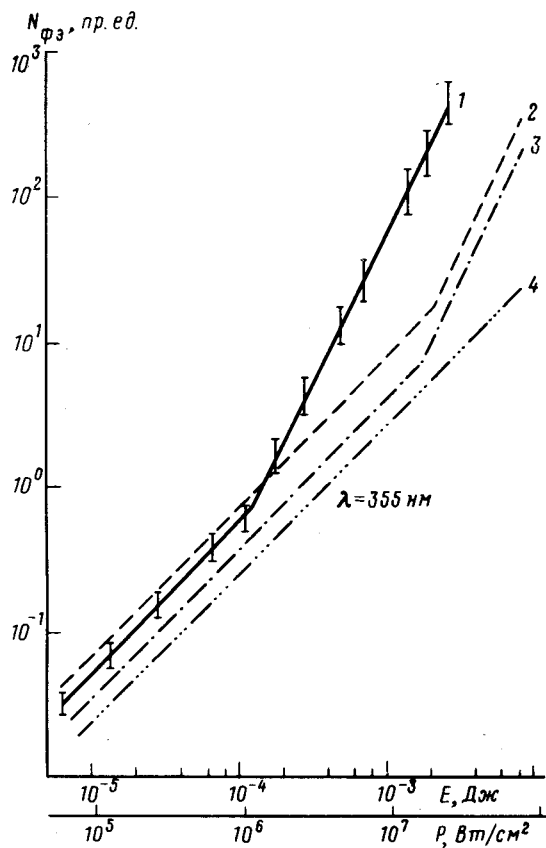


Рис. 2. Зависимость выхода фотоэлектронов от энергии лазерного импульса, 1 - резонансный двухступенчатый фотоэффект в  $ZrO_2:Nd^{3+}$ , 2 - нерезонансный двухфотонный фотоэффект в  $ZrO_2$ , 3 - то же в  $YAG:Nd^{3+}$ , 4 - нерезонансный однофотонный фотоэффект в стекле ЛК5

Все интересующие нас спектроскопические параметры иона  $Nd^{3+}$  измерены в <sup>7</sup> для матриц YAG, YGaG и (частично) стекла ED-2. Именно, время жизни метастабильного уровня  ${}^2P_{3/2}$  составляет  $T_{1/2} = 0,3-0,4$  мкс, сечение дипольно-разрешенного  $f-d$ -перехода  $\sigma \approx 10^{-17} \div 10^{-16}$  см<sup>2</sup>; возбужденный уровень  $d$ -конфигурации через 2 - 5 нс релаксирует на долгоживущий метастабильный уровень  ${}^2F_{5/2}$  ( $T_{1/2} \approx 2 \div 3$  мкс), обладающий энергией  $E \approx 37500$  см<sup>-1</sup>. Можно ожидать, что и для матрицы  $ZrO_2$  указанные параметры имеют тот же порядок величины.

Оценим количество возбужденных ионов  $Nd^{3+}$ , которые могли бы внести вклад в процесс ступенчатого фотоэффекта. Глубина выхода фотоэлектронов для большинства диэлектрических материалов составляет 1 - 10 нм<sup>9</sup>, т.е. в "активной зоне" кристалла находится примерно  $10^{11}$  ионов неодима. Действующее на переходе сечением  $\sigma$  лазерное излучение плотностью энергии  $E$  возбуждает лишь некоторую часть от всех облученных ионов,  $\eta$ , которую можно найти по формуле:  $\eta = E\sigma/\hbar\omega$ , где  $\hbar\omega$  - энергия кванта. В нашем случае для импульса энергий 1 мДж мы приходим к величине  $\eta_1 \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$  в случае перехода  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$  и  $\eta_2 \approx 1$  для  $f-d$ -перехода. То есть до  $2,5 \cdot 10^9$  ионов в "активной" зоне может быть возбуждено в уровни  $d$ -конфигурации. Предположив, что основная часть наблюдаемых фотоэлектронов обусловлена многоступенчатым фотоэффектом, мы получим, что  $10^{-5} - 10^{-6}$  часть от всех возбужденных в  $d$ -конфигурацию ионов рождает фотоэлектрон после передачи возбуждения в матрицу. Процесс передачи возбуждения в матрицу "целиком", без размена на многие фононы, ранее наблюдался (флюоресценция матрицы  $YVO_4$  после

двухступенчатого возбуждения иона  $\text{Nd}^{3+}$  на  $\lambda = 532 \text{ нм}$  <sup>7)</sup>.

Исходя из данных о работе выхода и ширине запрещенной зоны кристаллов  $\text{ZrO}_2$  <sup>10,11</sup> следует ожидать, что генерация фотоэлектронов возможна в результате передачи матрице возбуждения с энергией больше 5 - 6 эВ. В нашем случае в результате двухступенчатого поглощения ион  $\text{Nd}^{3+}$  приобретает энергию до 6,6 эВ, т.е. заведомо большую порога фотоэффекта. Возможно, что существенную роль играют также и поглощение лазерного излучения с уровней *d*-конфигурации или метастабильного уровня  $^2F_{5/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$ .

Таким образом, нам удалось найти образец ( $\text{ZrO}_2 : \text{Nd}^{3+}$ ) и условия лазерного облучения (наносекундные импульсы с  $\lambda = 355 \text{ нм}$ ), при которых характер эмиссии фотоэлектронов заметно отличается от остальных исследованных случаев. Данное отличие, на наш взгляд, может быть интерпретировано как лазерный резонансный ступенчатый фотоэффект.

Авторы благодарят А.А.Ораевского и Р.О.Есеналиева за предоставленную им возможность использовать для экспериментов лазер на неодимовом стекле и Е.Е.Ломонову за любезное предоставление образцов  $\text{ZrO}_2$ .

- 
1. Летохов В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987.
  2. Каминский А.А., Антипенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М.: Наука, 1989.
  3. Varashev P.P. Phys. Stat. Solidi A, 1972, 9, 9.
  4. Лазнева Л.Ф. Лазерная десорбция. Л.: ЛГУ, 1990.
  5. Александров В.И., Воронько Ю.К., Михалевич В.Г. и др. ДАН, 1971, 199, 1282.
  6. Weber M.J. Phys. Rev. B, 1973, 8, 54.
  7. Quarles G.J., Venikouas G.E., Powell R.C. Phys. Rev. B., 1985, 31, 6935.
  8. Горбань И.С., Гуменюк А.Ф., Дегода В.Я. Опт. и спектр., 1985, 58, 464.
  9. Howle W.A., Engel W., Willig F. et al. Ultramicroscopy, 1982, 7, 371.
  10. Физико-химические свойства оксидов. Справочник под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металлургия, 1978, с. 223.
  11. Фоменко В.С., Подчерняева И.А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. Справочник. М.: Атомиздат, 1975, с. 150.