

07

## Фототропные центры в лазерных системах на основе кристаллов редкоземельных гранатов

© Л.И. Щепина, О.В. Бородина, Л.И. Ружников

Научно-исследовательский институт прикладной физики  
Иркутского государственного университета  
E-mail: schepina@api.isu.ru

Поступило в Редакцию 12 октября 2004 г.

Обнаружено усиление свечения  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов (730 nm) под действием второй гармоники неодимового лазера при одновременной неизменной интенсивности свечения на  $1.54 \mu\text{m}$  ( $\text{Cr}^{4+}$ )<sub>tetr</sub>. Тем самым поставлена под сомнение правильность интерпретации полос поглощения в области  $0.775\text{--}1.26 \mu\text{m}$  и люминесценции  $1.103\text{--}1.67 \mu\text{m}$  как электронных переходов в ионах  $\text{Cr}^{4+}$ , находящихся в тетраэдрических позициях кристалла граната.

Интерес к фототропным центрам (ФЦ) в гранатах вызван тем, что полоса поглощения попадает в область генерационных переходов  $\text{Nd}^{3+}$ -иона (одного из самых распространенных лазерных ионов). С помощью этих кристаллов осуществлены режимы пассивной синхронизации мод и пассивной модуляции добротности резонатора неодимовых лазеров, продемонстрирована возможность создания эффективных лазеров, перестраиваемых в области длин волн  $1.4\text{--}1.6 \mu\text{m}$ . Большинство исследователей [1–4] считают, что ФЦ представляют собой ионы хрома с валентностью 4, замещающие в кристаллах с основой граната ионы  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Ga}^{3+}$  и находящиеся в тетраэдрической координации лигандов кислорода. Центры ( $\text{Cr}^{4+}$ )<sub>tetr</sub> обуславливают поглощение кристалла с максимумом на  $1.06 \mu\text{m}$  и люминесценцию — в области  $1.52\text{--}1.56 \mu\text{m}$  [5]. Первыми авторами, усомнившимися в данной интерпретации, были Ильичев Н.Н. и др. [6]. Они предложили другую модель ФЦ:  $\text{Cr}^{3+}$  в окружении не идентифицированного дефекта. Существует еще одна точка зрения, что ФЦ связаны с ионами  $\text{Cr}^{2+}$  [7]. Задача настоящей работы заключается в получении дополнительной информации о свойствах ФЦ, а также о процессах, протекающих в

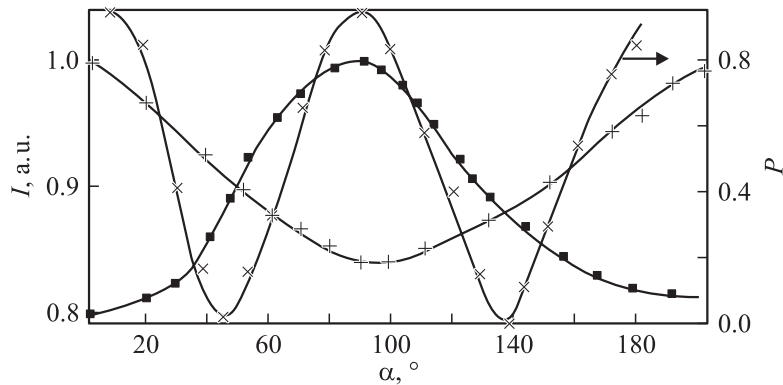
Содержание примеси, % (по результатам эмиссионного спектрального анализа исследуемых образцов)

Название кристалла	Mg	Ca	Cu	Ti	Si	B
ГСАГ–Ca, Cr Gd <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	$< 3 \cdot 10^{-4}$	0,1	$2 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-4}$	–	$< 10^{-3}$	–
ГСГГ–Cr, Nd Gd <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	$< 10^{-3}$	–	$10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-3}$	$\approx 10^{-3}$	$10^{-3}$

результате взаимодействия редкоземельных гранатов (РЗГ) с мощным лазерным излучением.

Объектом исследования были монокристаллы РЗГ: ГСАГ–Ca<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> (Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) и ГСГГ–Cr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> (Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>). Неконтролируемые в процессе роста примеси, содержащиеся в образцах, были определены с помощью эмиссионного спектрального анализа (см. таблицу). Так как нас интересует природа полосы поглощения в области 1.06 мкм, сравним коэффициенты поглощения в кристалле ГСАГ–Ca<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> ( $K = 9.45 \text{ cm}^{-1}$ ) с  $K = 6.9 \text{ cm}^{-1}$  в ГСГГ–Cr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>. Концентрация дефектов отличается незначительно: в 1.37 раза. Если учесть, что кристалл ГСГГ не готовился специально к введению примеси Cr<sup>4+</sup> (введение Me<sup>2+</sup>, окислительный отжиг в процессе роста), объяснить наличие поглощения на 1.06 мкм только присутствием ионов Cr<sup>4+</sup> за счет вхождения неконтролируемой примеси Me<sup>2+</sup> невозможно. Обработка кристаллов осуществлялась когерентным излучением как второй ( $2\omega$ ), так и четвертой гармоник ( $4\omega$ ) неодимового лазера. Концентрация Cr<sup>3+</sup>-ионов контролировалась по ФЛ ( $\lambda_m = 730 \text{ nm}$  при  $\lambda_B = 532 \text{ nm}$ ) в момент возбуждения второй гармоникой ИАГ–Nd-лазера. Одновременно осуществлялся контроль за концентрацией Cr<sup>4+</sup>-ионов в момент оптического воздействия (по изменению люминесценции на 1.54 мкм при  $\lambda_B = 532 \text{ nm}$ , так и в режиме свободной генерации). Методами оптической спектроскопии и поляризации получены следующие экспериментальные результаты:

1. В спектрах поглощения исследуемых образцов наблюдаются возбужденные состояния <sup>4</sup>T<sub>2</sub> и <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (630 и 452 nm) иона (Cr<sup>3+</sup>)<sub>oct</sub>; <sup>3</sup>T<sub>2</sub> (520 nm) — (Cr<sup>4+</sup>)<sub>oct</sub>, а также <sup>3</sup>T<sub>1</sub> (660 nm), <sup>1</sup>A<sub>1</sub> (504 nm),

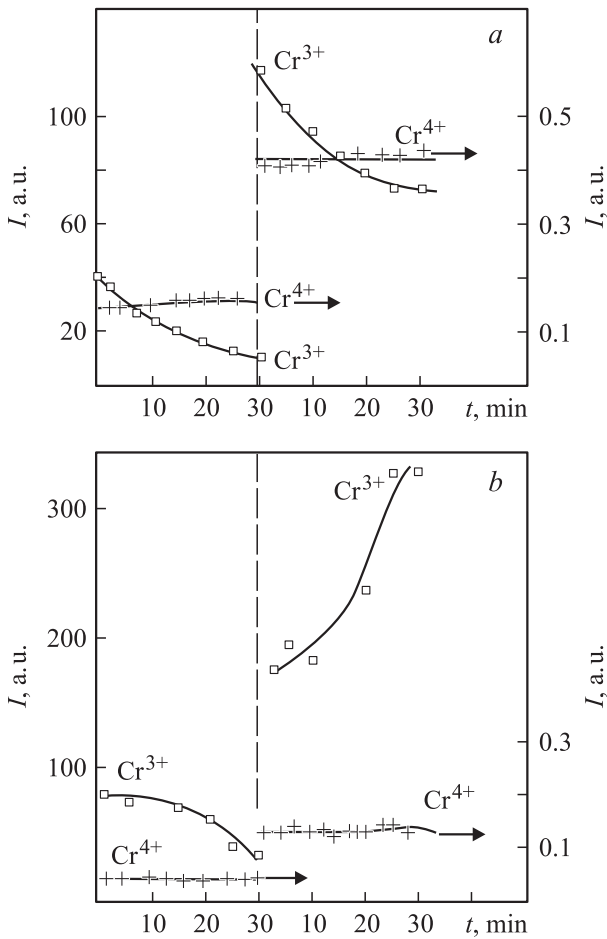


**Рис. 1.** Азимутальная зависимость поляризации люминесценции с  $\lambda_m = 1.54 \mu\text{m}$  в кристалле ГСГГ ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ).

${}^1T_2$  (475 nm),  ${}^1T_1$  и  ${}^3T_1$  (410 nm) —  $(\text{Cr}^{4+})_{tet}$  [2]. В спектрах люминесценции наблюдаются: широкая полоса с  $\lambda = 730 \text{ nm}$ , обусловленная переходом из возбужденного состояния  ${}^4T_2$  в основное состояние  ${}^4A_2$   $\text{Cr}^{3+}$ -иона, а также широкая полоса с  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ , возбуждаемая в полосе  $1.06 \mu\text{m}$ . Из анализа спектров следует, что ионы хрома могут находиться в зарядовом состоянии  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ . Ионы хрома в двухвалентном состоянии в кристаллах РЗГ не обнаружены.

2. С целью получения дополнительной информации о структуре ФЦ были измерены спектры поляризованного излучения кристаллов РЗГ. Вид азимутальной зависимости интенсивности излучения  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$  и степени поляризации (рис. 1), представленные для кристалла ГСГГ ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ), подтверждают тот факт, что излучающий осциллятор направлен по оси ( $C_4$ ) четвертого порядка. В кристаллах кубической симметрии, в которой кристаллизуются исследованные гранаты, имеются, как известно, три оси четвертого порядка, направленные параллельно ребрам куба. Вдоль этих направлений могут быть расположены три группы линейных осцилляторов, описывающих излучение с  $\lambda_m = 1.54 \mu\text{m}$ . Этим свойствам в большей степени удовлетворяет ион  $\text{Cr}^{3+}$ , находящийся в октаэдрическом окружении, чем  $\text{Cr}^{4+}$  в тетраэдре.

3. Учитывая ширину запрещенной зоны РЗГ (5.56–6.2 eV), а также энергию кванта света  $4\omega$  (4.66 eV) и  $2\omega$  (2.33 eV) гармоник ИАГ–Nd-лазера, мы можем наблюдать перезарядку примесных ионов



**Рис. 2.** Изменение интенсивности фотолюминесценции  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов ( $\lambda_m = 730 \text{ nm}$ ) и  $\text{Cr}^{4+}$ -ионов ( $\lambda_m = 1.54 \mu\text{m}$ ): *a* — в кристаллах ГСГГ ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ); *b* — в ГСАГ ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) под действием излучения 4-й ( $4\omega$ ), первые 30 min, и 2-й ( $2\omega$ ) гармоник неодимового лазера от времени облучения.

под действием когерентного излучения. На рис. 2 представлены кривые изменения ФЛ  $\text{Cr}^{3+}$  от времени облучения  $4\omega$  и  $2\omega$ -гармониками неодимового лазера для двух кристаллов граната. В процессе воздействия

наблюдается усиление свечения  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов в кристалле ГСАГ ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ). Увеличение концентрации  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов может наблюдаться в результате взаимодействия электронов с  $\text{Cr}^{4+}$ -ионами. В этом случае мы должны регистрировать уменьшение концентрации  $\text{Cr}^{4+}$ -ионов. Однако кривые, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что концентрация  $\text{Cr}^{4+}$ -ионов не изменяется. Возможен, конечно, другой механизм оптических преобразований, например:  $\text{Cr}^{2+} + h \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ . Однако, как отмечалось выше, ионы хрома с валентностью 2+ в решетке кристалла со структурой граната не обнаружены. Следовательно, наблюдаемая нами люминесценция с максимумом  $1.54 \mu\text{m}$ , возбуждаемая в полосе поглощения  $1.06 \mu\text{m}$ , не обусловлена электронными переходами в ионе хрома с валентностью 4.

Рассмотрим более подробно преобразование примесных ионов в ГСГГ ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ). Потенциал ионизации  $\text{Cr}^{3+}$  —  $49.0 \text{ eV}$ . Энергия фотона  $4\omega$  —  $4.66 \text{ eV}$  и  $2\omega$  —  $2.33 \text{ eV}$ . Многофотонные процессы невозможны, их вероятность убывает с увеличением количества фотонов. Следовательно, разрушение  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов осуществляется благодаря перескоку дырки по возбужденным состояниям  $\text{Cr}^{3+}$ -иона. Эффективность разрушения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  квадратично зависит от средней мощности воздействия излучения второй гармоники ИАГ–Nd-лазера. Следовательно, процесс разрушения  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов осуществляется по двухступенчатому механизму. Если в решетку кристалла РЗГ в процессе выращивания встраиваются ионы  $\text{Cr}^{4+}$  (как, например, в образцах ГСАГ–Ca, Cr) или наводятся в результате оптического воздействия (ГСГГ–Cr, Nd), то возможны следующие реакции:  $\text{Cr}^{4+} + e (\text{Cr}^{3+})^* h\nu + \text{Cr}^{3+}$  (1);  $\text{Cr}^{3+} + h\nu \text{Cr}^{4+}$  (2). В результате одновременного протекания рассмотренных выше процессов наступает баланс в концентрации  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов. Равновесие может быть нарушено, если концентрация ионов хрома с валентностью 4 в кристалле больше, чем с валентностью 3. В этом случае наблюдается усиление свечения  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов, как это имеет место в образцах ГСАГ–Ca, Cr (рис. 2). И наоборот, если концентрация  $\text{Cr}^{3+}$  много больше концентрации фотонаведенных ионов  $\text{Cr}^{4+}$  (образцы ГСГГ–Cr, Nd), наблюдается уменьшение интенсивности свечения  $\text{Cr}^{3+}$  ионов (рис. 2). При повторном оптическом воздействии баланс в усилении свечения  $\text{Cr}^{3+}$  наступает уже через 20 min после включения; он может быть нарушен, если обработку образцов осуществлять когерентным излучением второй гармоники неодимового лазера при низкой температуре (77 K). Следовательно, электрон не

туннелирует с электронной ловушки на возбужденный уровень  $\text{Cr}^{4+}$  иона (тогда бы этот процесс не зависел от температуры), а попадает на возбужденный уровень иона через зону проводимости. Анализ кривых эффективности усиления люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  при различных температурах позволил определить тепловую энергию ( $KT = 0.011 \text{ eV}$ ). Учитывая квадратичную зависимость эффективности усиления ФЛ  $\text{Cr}^{3+}$  от средней мощности воздействия, была определена глубина залегания электронной ловушки от дна валентной зоны:  $4.671 \text{ eV}$ .

## Список литературы

- [1] *Chen Xiao-Bo, Wang Ling, Lü Lan-Bin et al.* // Chinese Phys. 2003. V. 12. P. 1246.
- [2] *Крутова Л.И., Кулагин Н.А., Сандуленко В.А.* и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 170.
- [3] *Гармаш В.И., Житнюк В.А., Охримчук А.Г.* и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 8. С. 1700.
- [4] *Попов Л.Г.* Нестационарная спектроскопия и структура возбужденных состояний фототропных центров в редкоземельных гранатах: Дис. канд. физ.-мат. наук. Иркутск, 1994. 95 с.
- [5] *Caird J.A., Krupke E.F., Shinn M.D.* et al. // In technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics. Optical Soc. of America. Baltimore. Maryland. USA. 1985. P. 232.
- [6] *Ильичев Н.Н., Кирьянов А.В., Пашинин П.П.* и др. // ЖЭТФ. 1994. Т. 105. № 5. С. 1426.
- [7] *Демчук М.Н., Михайлов В.П.* и др. // ЖПС. 1987. Т. 47. № 4. С. 669.