

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 Cr^{3+} -ионов (730 nm) под действием второй гармоники неодимового лазера при одновременной неизменной интенсивности свечения на $1.54 \mu\text{m}$ (Cr^{4+})_{tetr}. 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 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 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 Al^{3+} или Ga^{3+} и находящиеся в тетраэдрической координации лигандов кислорода. Центры (Cr^{4+})_{tetr} 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: Cr^{3+} в окружении не идентифицированного дефекта. Существует еще одна точка зрения, что ФЦ связаны с ионами 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 ₃ Sc ₂ Al ₃ O ₁₂	$< 3 \cdot 10^{-4}$	0,1	$2 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-4}$	–	$< 10^{-3}$	–
ГСГГ–Cr, Nd Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	$< 10^{-3}$	–	$10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-3}$	$\approx 10^{-3}$	10^{-3}

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

Объектом исследования были монокристаллы РЗГ: ГСАГ–Ca²⁺, Cr³⁺ (Gd₃Sc₂Al₃O₁₂) и ГСГГ–Cr³⁺, Nd³⁺ (Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂). 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–Ca²⁺, Cr³⁺ ($K = 9.45 \text{ cm}^{-1}$) с $K = 6.9 \text{ cm}^{-1}$ в ГСГГ–Cr³⁺, Nd³⁺. Концентрация дефектов отличается незначительно: в 1.37 раза. Если учесть, что кристалл ГСГГ не готовился специально к введению примеси Cr⁴⁺ (введение Me²⁺, окислительный отжиг в процессе роста), объяснить наличие поглощения на 1.06 мкм только присутствием ионов Cr⁴⁺ за счет вхождения неконтролируемой примеси Me²⁺ невозможно. Обработка кристаллов осуществлялась когерентным излучением как второй (2ω), так и четвертой гармоник (4ω) неодимового лазера. Концентрация Cr³⁺-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 Cr⁴⁺-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 ⁴T₂ и ⁴T₁ (630 и 452 nm) иона (Cr³⁺)_{oct}; ³T₂ (520 nm) — (Cr⁴⁺)_{oct}, а также ³T₁ (660 nm), ¹A₁ (504 nm),

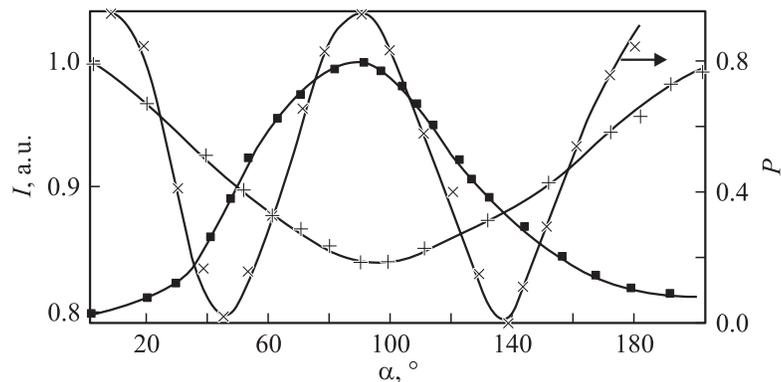


Рис. 1. Азимутальная зависимость поляризации люминесценции с $\lambda_m = 1.54 \mu\text{m}$ в кристалле ГСГГ (Cr^{3+} , Nd^{3+}).

1T_2 (475 nm), 1T_1 и 3T_1 (410 nm) — $(\text{Cr}^{4+})_{\text{tet}}$ [2]. В спектрах люминесценции наблюдаются: широкая полоса с $\lambda = 730 \text{ nm}$, обусловленная переходом из возбужденного состояния 4T_2 в основное состояние 4A_2 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 Cr^{3+} и 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 (Cr^{3+} , 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 Cr^{3+} , находящийся в октаэдрическом окружении, чем Cr^{4+} в тетраэдре.

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

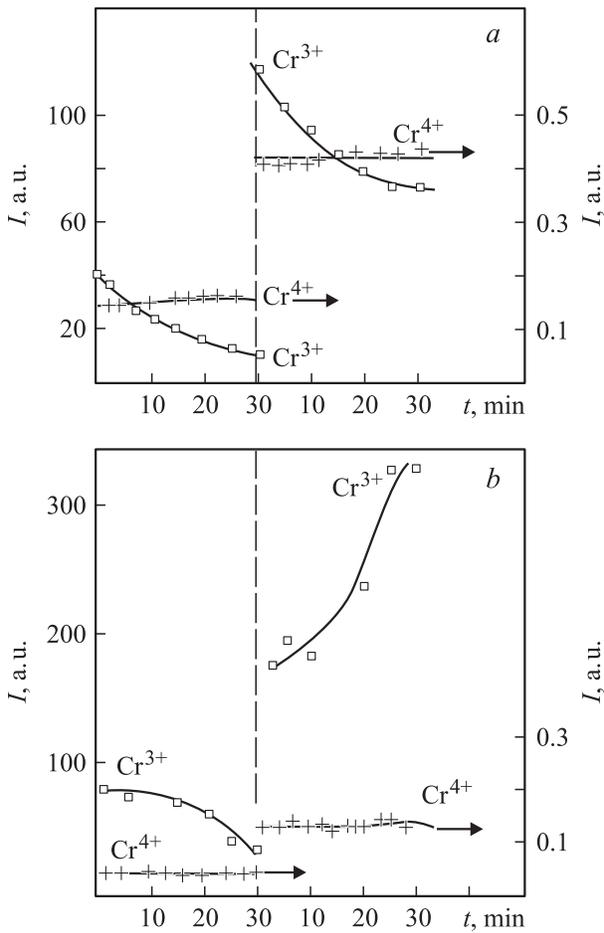


Рис. 2. Изменение интенсивности фотолюминесценции Cr^{3+} -ионов ($\lambda_m = 730 \text{ nm}$) и Cr^{4+} -ионов ($\lambda_m = 1.54 \mu\text{m}$): *a* — в кристаллах ГСГГ (Cr^{3+} , Nd^{3+}); *b* — в ГСАГ (Cr^{3+} , Ca^{2+}) под действием излучения 4-й (4ω), первые 30 min, и 2-й (2ω) гармоник неодимового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

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

наблюдается усиление свечения Cr^{3+} -ионов в кристалле ГСАГ (Ca^{2+} , Cr^{3+}). Увеличение концентрации Cr^{3+} -ионов может наблюдаться в результате взаимодействия электронов с Cr^{4+} -ионами. В этом случае мы должны регистрировать уменьшение концентрации Cr^{4+} -ионов. Однако кривые, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что концентрация 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 (Cr^{3+} , Nd^{3+}). Потенциал ионизации Cr^{3+} — 49.0 eV . Энергия фотона 4ω — 4.66 eV и 2ω — 2.33 eV . Многофотонные процессы невозможны, их вероятность убывает с увеличением количества фотонов. Следовательно, разрушение Cr^{3+} -ионов осуществляется благодаря перескоку дырки по возбужденным состояниям Cr^{3+} -иона. Эффективность разрушения ионов Cr^{3+} квадратично зависит от средней мощности воздействия излучения второй гармоники ИАГ–Nd-лазера. Следовательно, процесс разрушения Cr^{3+} -ионов осуществляется по двухступенчатому механизму. Если в решетку кристалла РЗГ в процессе выращивания встраиваются ионы Cr^{4+} (как, например, в образцах ГСАГ–Ca, Cr) или наводятся в результате оптического воздействия (ГСГГ–Cr, Nd), то возможны следующие реакции: $\text{Cr}^{4+} + e$ (Cr^{3+})* $h\nu + \text{Cr}^{3+}$ (1); $\text{Cr}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ (2). В результате одновременного протекания рассмотренных выше процессов наступает баланс в концентрации 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 Cr^{3+} -ионов, как это имеет место в образцах ГСАГ–Ca, Cr (рис. 2). И наоборот, если концентрация Cr^{3+} много больше концентрации фотонаведенных ионов Cr^{4+} (образцы ГСГГ–Cr, Nd), наблюдается уменьшение интенсивности свечения Cr^{3+} ионов (рис. 2). При повторном оптическом воздействии баланс в усилении свечения 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 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 Cr^{3+} при различных температурах позволил определить тепловую энергию ($KT = 0.011 \text{ eV}$). Учитывая квадратичную зависимость эффективности усиления ФЛ Cr^{3+} от средней мощности воздействия, была определена глубина залегания электронной ловушки от дна валентной зоны: 4.671 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.