

УДК 539.66.046.51

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ СКАНДИЕВЫХ ГРАНАТОВ

М. Х. Ашуров, И. Р. Рустамов, В. А. Смирнов,
А. Ф. Умысков, И. А. Щербаков

Выявлены механизмы наведенного УФ излучением накачки поглощения в хром-содержащих кристаллах скандиевых гранатов (ГСГГ : Cr³⁺; ГСГГ : Cr³⁺, Nd³⁺; ИСГГ : Cr³⁺). Экспериментально установлено, что процессы образования центров окраски в двуактивированных кристаллах существенно подавлены. Это обусловлено уменьшением вклада в процесс окрашивания зарядов, высвобождающихся коротковолновым излучением накачки с метастабильного уровня иона Cr³⁺, населенность которого в двуактивированном кристалле мала вследствие эффективной передачи энергии Cr³⁺ → Nd³⁺.

Кристаллы галлий-скандиевых гранатов, легированные ионами хрома и ионами ряда редкоземельных элементов, зарекомендовали себя как высокоэффективные активные среды твердотельных лазеров [1-3]. Вместе с тем было установлено, что эти кристаллы подвержены влиянию УФ компоненты излучения лампы накачки — коротковолновое излучение накачки образует стабильные и короткоживущие центры окраски (ЦО), снижающие эффективность генерации [4, 5]. Поэтому повышение стойкости кристаллов к воздействию коротковолнового оптического излучения представляет практический интерес. Решению этой задачи в значительной степени способствует понимание механизма наведения ЦО.

Как известно, одной из причин окрашивания кристаллов является ионизация активаторов и (или) других дефектов коротковолновым оптическим излучением [6, 7]. Этот же процесс разделения зарядов лежит в основе длительного послесвечения (фосфоресценции) кристаллов [8]. Поэтому исследование фосфоресценции кристаллов позволяет ответить на ряд вопросов, касающихся механизма образования ЦО. Так, авторы работы [7], исследуя фосфоресценцию рубина, пришли к выводу, что появление свободных зарядов при мощном оптическом возбуждении обусловлено отрывом электронов с метастабильного уровня активатора (процесс поглощения из возбужденного состояния).

Предварительные эксперименты показали, что воздействие УФ части излучения накачки на кристаллы галлий-скандиевых гранатов также приводит к послесвечению. Кроме того, авторы работы [5], анализируя УФ спектры поглощения из возбужденного состояния кристаллов ГСГГ :

Параметры исследованных кристаллов

Кристалл	Размер, мм	Концентрация активаторов, см ⁻³
ГСГГ : Cr ³⁺ , Nd ³⁺	Ø4×55	C _{Cr} =2·10 ²⁰ , C _{Nd} =2·10 ²⁰
ГСГГ : Cr ³⁺	Ø6×65	C _{Cr} =5·10 ¹⁹
ИСГГ : Cr ³⁺	Ø5×65	C _{Cr} =5·10 ¹⁹
ГСГГ	Ø4×10	—

Cr^{3+} , Nd^{3+} и ГСГГ : Cr^{3+} , а также исследуя влияние спектрального состава света накачки на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристалла ГСГГ : Cr^{3+} , Nd^{3+} , высказали предположение о том, что в кристаллах ГСГГ : Cr^{3+} и ГСГГ : Cr^{3+} , Nd^{3+} , как и в случае с кристаллом рубина, образование свободных зарядов связано с процессом поглощения из возбужденного состояния.

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке этого утверждения, а именно установлению связи между фотоиндуцированными процессами в редкоземельных галлий-скандиевых гранатах с хромом — поглощением из возбужденного состояния, фосфоресценцией кристалла и образованием ЦО. Перечень параметров исследованных кристаллов сведен в таблицу.

1. М е т о д и к а э к с п е р и м е н т о в

Для решения поставленной задачи исследовались фосфоресценция и окрашивание кристаллов под действием излучения накачки.

Как уже отмечалось, в основе фосфоресценции кристаллов при возбуждении их оптическим излучением лежит некий механизм, приводящий к разделению зарядов. Поэтому представляет интерес исследовать влияние спектрального состава излучения накачки на интенсивность этих процессов. С этой целью измерялась зависимость интенсивности фосфоресценции кристаллов от длины волны фильтрации излучения накачки. Варьирование спектрального состава излучения накачки достигалось применением осветителя, в котором между лампой накачки (ИМП-3/45) и кристаллом устанавливались стандартные оптические фильтры серий ЖС и БС, имеющие достаточно резкую коротковолновую длину волны отсечки (λ_{ϕ}).

Наряду с этим исследовалась кинетика затухания фосфоресценции, которая позволила бы ответить на вопрос о характере рекомбинационного процесса. С целью идентификации центров рекомбинации были измерены спектры фосфоресценции кристаллов.

В перечисленных экспериментах излучение послесвечения фокусировалось либо на вход монохроматора МДР-23 (спектральные измерения), либо непосредственно на приемную площадку фотоприемников, в качестве которых в зависимости от требуемого спектрального диапазона использовали ФЭУ-100 и ФЭУ-62. Сигналы с фотоприемников выводились на самописец Н-306 (кинетические измерения) или на запоминающий осциллограф С8-12. С целью предотвращения засветки фотоприемников в момент вспышки лампы послесвечение образцов регистрировалось с некоторой задержкой после окончания накачки. Все измерения проводились с интервалом времени, необходимым для полного высвечивания кристалла. Следует отметить также, что фосфоресценция носила насыщающийся характер — при фиксированной энергии накачки интенсивность послесвечения неокрашенного кристалла после нескольких импульсов накачек достигала максимального значения и в дальнейшем оставалась постоянной (если период повторения импульсов был не меньше времени полного высвечивания).

Как было показано в [5], в кристаллах ГСГГ : Cr^{3+} и ГСГГ : Cr^{3+} , Nd^{3+} имеются мощные УФ полосы поглощения из возбужденного состояния с максимумом вблизи 320 нм и шириной по полувысоте ~ 40 нм. В этой же работе было высказано предположение, что это поглощение может привести к отрыву электронов с метастабильных состояний активаторов и тем самым способствовать образованию центров окраски. Для проверки этого предположения были проведены сравнения интенсивности фосфоресценции и степени окрашивания (изменение пропускания) активированных кристаллов при облучении их УФ излучением накачки в случаях 1) отсутствия заселенности метастабильных состояний активаторов и 2) наличия соответствующей заселенности.

Возрастание флюоресценции и окрашивания кристаллов во втором случае подтверждало бы правильность высказанного предположения. Это потребовало применения двух отличных друг от друга видов фильтрации излучения накачки. Один из них из всего спектра накачки выделял только его коротковолновую область, приходящуюся на УФ полосу возбужденного поглощения кристаллов. Другой, наоборот, отрезал УФ компоненту накачки и пропускал излучение видимого диапазона, попадающее в полосы поглощений активаторов. В этом случае граница фильтрации выбиралась так, чтобы, во-первых, можно было достичь возможно большей заселенности, а во-вторых, предотвратить флюоресценцию кристаллов.

С целью реализации двухэтапного возбуждения кристаллов, т. е. накачки УФ светом предварительно возбужденного кристалла, использовался двухламповый вариант вышеописанного осветителя. Накачка осуществлялась лампами ИПП-5/60, при этом применялись фильтры размерами 80×80 мм. Система синхронизации (генераторы импульсов Г5-82 и Г5-63) позволяла варьировать моменты поджига ламп. Таким образом, мы имели возможность управлять не только спектральным составом излучения накачки, но и изменять также порядок следования импульсов и временную задержку между ними.

Окрашивание кристаллов исследовалось по схеме, примененной в работах [4, 5] для измерения возбужденного поглощения. Сравнивалось поглощение пробного зондирующего пучка в кристалле в присутствии накачки и без нее. Для этого элемент вдоль оси просвечивался прямоугольным импульсом света с длительностью на полувысоте $\Delta\tau = 1.3$ мс. Зондирующее излучение, прошедшее сквозь кристалл и монохроматор МДР-23, регистрировалось фотоприемником ФЭУ-100 и осциллографом С8-12. Система синхронизации включала накачку с некоторой задержкой относительно начала зондирующего импульса, что позволяло за один цикл измерений определить не только величину коэффициента наведенного поглощения, но и проследить его кинетику.

2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 показаны зависимости интенсивности флюоресценции исследованных кристаллов от длины волны фильтрации λ_f . Отметим, что флюоресценция кристаллов носит пороговый характер — имеется граничная длина волны в спектре накачки, начиная с которой в кристаллах наблюдается послесвечение. Она приблизительно одинакова во всех кристаллах и лежит вблизи 420 нм.

Кинетики затухания флюоресценции исследованных кристаллов были близки к гиперболе второго порядка. Такой закон затухания говорит о бимолекулярном характере процесса рекомбинации — распад ловушек идет через зону проводимости [8]. Времена полного высвечивания кристаллов лежали в пределах 15—20 мин при энергии импульса накачки 20 Дж.

Для идентификации полученных спектров флюоресценции в аналогичных условиях измерялся спектр люминесценции образцов при возбуждении их излучением гелий-неонового лазера ($\lambda = 632.8$ нм). В активированных кристаллах спектр флюоресценции был идентичен спектру фотолюминесценции. Совпадение спектра флюоресценции со спектром внутрицентровой люминесценции может говорить о том, что центром рекомбинации является ион активатора. Вместе с тем не исключена возможность передачи энергии от какого-либо другого центра рекомбинации (например, неконтролируемой примеси) иону активатора. Таким образом, знание спектра флюоресценции не является еще достаточным условием для идентификации центра рекомбинации. Требуются дополнительные эксперименты, позволяющие однозначно доказать причастность того или иного центра к процессу рекомбинации. С этой целью исследовалась

фосфоресценция активированных кристаллов при их двухэтапном возбуждении.

Мы сравнили интенсивность фосфоресценции кристаллов при воздействии на них УФ импульса накачки колоколообразной формы ($\Delta\tau = 200$ мкс, $E = 100$ Дж), вырезанного светофильтром УФС-6, для случаев, когда 1) кристаллы не были предварительно возбуждены, 2) кристаллы были предварительно возбуждены. Для накачки кристаллов в полосы поглощений активаторов использовался импульс видимого света трапециевидной формы ($\Delta\tau = 300$ мкс, $E = 100$ Дж), прошедший через свето-

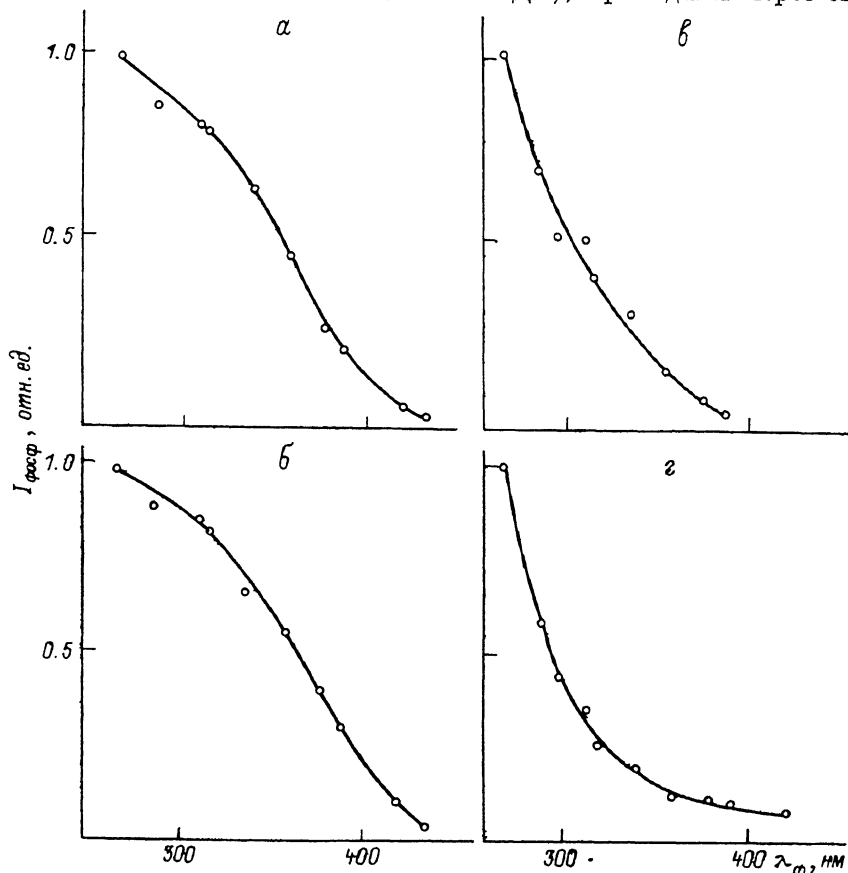


Рис. 1. Зависимость интенсивности фосфоресценции кристаллов от длины волны фильтрации излучения накачки $\lambda_{\text{ф}}$.

а — ГСГГ : Cr^{3+} , б — ИСГГ : Cr^{3+} , в — ГСГГ : Cr^{3+} , Nd^{3+} , г — ГСГГ.

фильтр ЖС-12 ($\lambda_{\text{б}} = 420$ нм), который удовлетворял вышеупомянутым условиям — предотвращал возникновение фосфоресценции (рис. 1) и обеспечивал достаточно хорошую населенность метастабильных состояний активаторов [4, 5].

При времени задержки между импульсами 100 мкс, которое выбиралось из условия того, чтобы УФ импульс и заселенность метастабильного уровня кристалла одновременно достигали своих максимальных значений, интенсивность фосфоресценции в кристаллах ГСГГ : Cr^{3+} и ИСГГ : Cr^{3+} во втором случае была в 5 раз больше, чем в первом. Как видим, при заселенном метастабильном уровне хрома возрастает (в несколько раз) число ионизаций под действием УФ света накачки. При этом прослеживается корреляция между населенностью метастабильного уровня 4T_2 иона Cr^{3+} и интенсивностью фосфоресценции: на рис. 2 представлена зависимость от времени населенности уровня 4T_2 при возбуждении кристалла ГСГГ : Cr^{3+} импульсом видимого света, а на рис. 3 — зависимость

интенсивности фосфоресценции кристалла при облучении его обоими импульсами от времени задержки начала УФ импульса относительно начала импульса видимого света. Как видно из этих рисунков, интенсивность фосфоресценции пропорциональна населенности метастабильного уровня иона Cr^{3+} . При этом населенность уровня 4T_2 при возбуждении кристалла УФ импульсом на два порядка меньше, чем при возбуждении импульсом видимого света, т. е. можно считать что, фосфоресценция кристаллов под действием только УФ импульса (в отсутствие населенности метастабильных состояний) связана с процессами ионизации, происходящими вне ионов активаторов (Cr^{3+}). Таким образом, экспериментально показано, что, во-первых, поглощение коротковолнового излучения накачки с метастабильного уровня 4T_2 иона Cr^{3+} в кристаллах ГСГГ : Cr^{3+} и ИСГГ : Cr^{3+} приводит к отрыву электронов с этого уровня и тем самым к возникновению фосфоресценции, и во-вторых, в кристаллах галлий-скандиевых гранатов, легированных ионами хрома, основной вклад в обра-

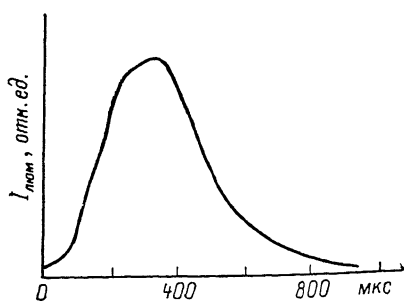


Рис. 2. Кинетика люминесценции кристалла ГСГГ : Cr^{3+} при возбуждении импульсом видимого излучения.

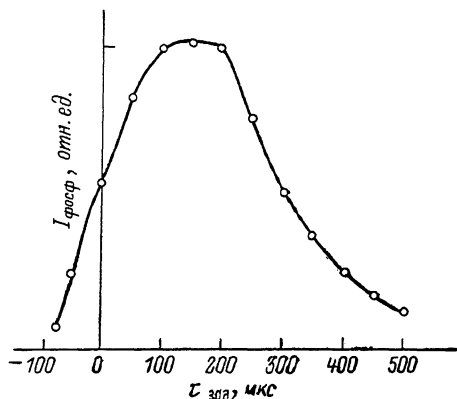


Рис. 3. Зависимость интенсивности фосфоресценции кристалла ГСГГ : Cr^{3+} при возбуждении импульсами видимого и УФ излучения от времени задержки между импульсами.

зование свободных зарядов при накачке их излучением с $\lambda > 300$ нм (коротковолновая граница пропускания светофильтра УФС-6) дает ионизация ионов активаторов.

В кристалле ГСГГ : Cr^{3+} , Nd^{3+} такой эффект практически не наблюдался. Это объясняется уменьшением населенности уровня 4T_2 ионов хрома вследствие быстрой передачи энергии возбуждения $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ и, как результат, снижением интенсивности процессов ионизации.

Таким образом, видно, что в исследованных кристаллах существуют по крайней мере два канала высвобождения зарядов коротковолновым оптическим излучением.

1. Первый из них связан с ионизацией ионов Cr^{3+} за счет поглощения УФ излучения накачки из возбужденного состояния 4T_2 и, следовательно, сильно зависит от его населенности. Роль первого канала падает в двух-активированном кристалле ГСГГ : Cr^{3+} , Nd^{3+} из-за существенно меньшей заселенности метастабильного состояния иона хрома.

2. Второй канал также связан с ионизацией, но только уже других центров, природа которых в наших экспериментах не исследовалась. О его существовании говорит фосфоресценция нелегированного кристалла, а также фосфоресценция одноактивированных кристаллов (ГСГГ : Cr^{3+} и ИСГГ : Cr^{3+}) при возбуждении их УФ излучением, не поглощающимся ионами хрома.

Рассмотрим теперь влияние спектрального состава излучения накачки на интенсивность процессов ионизации. На рис. 1, а—г приведены зависимости $I_{\text{фосф}}(\lambda_{\text{ф}})$ для исследованных кристаллов. Видно, что оба канала ионизации работают при накачке кристаллов излучением с длиной волны

короче 420 нм. При последовательном продвижении λ_{ϕ} в коротковолновую область фильтрации роль каналов меняется. Монотонный рост $I_{\text{фосф}}(\lambda_{\phi})$ для первого канала объясняется последовательным включением полосы возбужденного поглощения. Слабый рост той же зависимости для второго канала вплоть до $\lambda_{\phi} = 310$ нм сменяется его быстрым возрастанием при $\lambda_{\phi} < 310$ нм, т. е. роль второго канала ионизации возрастает в области длин волн накачки короче 310 нм. Зависимость $I_{\text{фосф}}(\lambda_{\phi})$ для кристалла ГСГГ : Cr^{3+} , Nd^{3+} представляет собой, таким образом, наложение зависимостей рис. 1, а, г. Как и следовало ожидать, зависимости $I_{\text{фосф}}(\lambda_{\phi})$ для кристаллов ГСГГ : Cr^{3+} и ИСГГ : Cr^{3+} совпадают, т. е. процесс ионизации слабо зависит от матрицы и определяется в основном внутри-активаторными процессами.

Рассмотрим теперь влияние возбужденного поглощения на окрашивание кристаллов. На рис. 4 приведены осциллограммы изменения пропускания кристалла ГСГГ : Cr^{3+} на длине волны 400 нм при накачке его импульсом видимого излучения (а), импульсом УФ излучения (б), обоими импульсами (в). Штриховой кривой показана форма зондирующего импульса в отсутствие накачки. Параметры импульсов были такими же, как и в предыдущих экспериментах по двухэтапному возбуждению фосфоресценции. Кратковременное уменьшение пропускания кристалла при накачке его импульсом видимого излучения объясняется поглощением из возбужденного состояния 4T_2 иона Cr^{3+} . Быстрая релаксация возбужденного состояния 4T_2 с временем 120 мкс обуславливает полное восстановление прозрачности кристалла к концу импульса просвета (кинетика восстановления описана в работе [4]). УФ импульс наводит более долгоживущее поглощение (рис. 4, б) — величина наведенного поглощения остается постоянной до конца импульса. Другими словами, УФ излучение накачки образует в кристалле ГСГГ : Cr^{3+} центры окраски, имеющие поглощение на длине волны 400 нм и распадающиеся за времена, большие 1 мс. Интенсивность окрашивания кристалла под действием того же импульса накачки резко возрастает, когда уровень 4T_2 иона Cr^{3+} имеет заметную населенность: совместное воздействие обоих импульсов (при времени задержки между ними 100 мкс) приводит к более чем четырехкратному возрастанию коэффициента поглощения (рис. 4, в). Таким образом, как и в экспериментах по фосфоресценции, прослеживается определяющая роль возбужденного поглощения в окрашивании кристалла ГСГГ : Cr^{3+} .

В настоящей работе показано, что в кристаллах галлий-скандиевых гранатов, легированных ионами хрома, под действием коротковолнового излучения накачки может происходить высвобождение зарядов как с метастабильного уровня хрома, так и с уровней других дефектов. Интенсивность первого процесса зависит от населенности метастабильного уровня

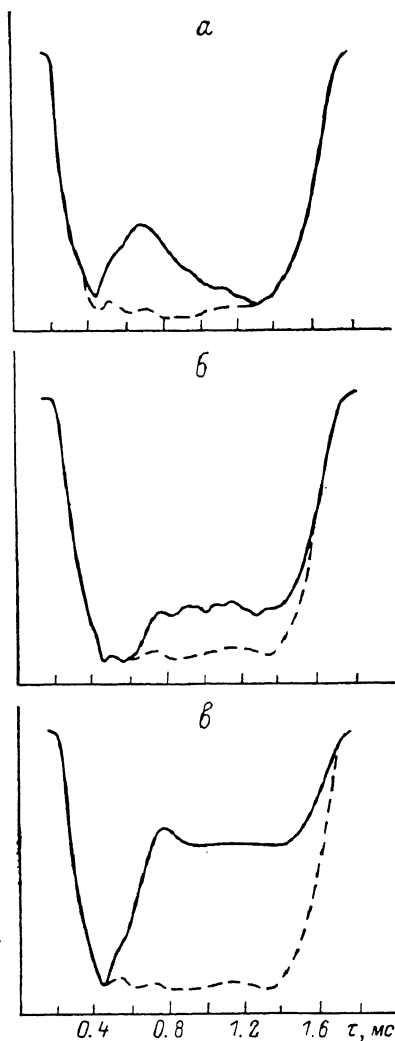


Рис. 4.

хрома и падает в двухактивированных кристаллах ГСГГ : Cr^{3+} , Nd^{3+} , в которых населенность состояния 4T_2 мала за счет передачи энергии $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$. Интенсивность второго процесса резко возрастает при облучении кристаллов излучением с длиной волны короче 310 нм.

В заключение авторы выражают благодарность С. Х. Батыгову за плодотворное обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Жариков Е. В., Ильичев Н. Н., Лаптев В. В. и др. Квант. электр., 1983, т. 10, № 1, с. 140—144.
- [2] Жариков Е. В., Ильичев Н. Н., Калитин С. П. и др. Квант. электр., 1986, т. 13, № 5, с. 973—979.
- [3] Алпатьев А. Н., Жариков Е. В., Калитин С. П. и др. Квант. электр., 1986, т. 13, № 10, с. 2127—2129.
- [4] Жариков Е. В., Ильичев Н. Н., Калитин С. П. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, т. 48, № 7, с. 1354—1358.
- [5] Ашуров М. Х., Рустапов И. Р., Смирнов В. А. и др. Препринт ИОФАН, № 208. М., 1987. 13 с.
- [6] Минков Б. И. Влияние ионизирующих излучений на оптические и лазерные свойства монокристаллов ИАГ : Nd^{3+} . Обзорная информация. М., НИИТЭХИМ, 1985. 86 с.
- [7] Труды ФИАН, 1974, т. 79, с. 3—38.
- [8] Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров М.: Наука, 1966. 323 с.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
23 декабря 1987 г.