

07;12

Излучение иона Mn^{4+} в гадолиний-галлиевом гранате при больших интенсивностях лазерной накачки

© С.В. Булярский, А.В. Жуков, В.В. Приходько

Ульяновский государственный университет
E-mail: avg@ulsu.ru

Поступило в Редакцию 17 октября 2001 г.

Впервые в спектре люминесценции $Gd_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ при интенсивной лазерной накачке обнаружен переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ иона Mn^{4+} . Показано, что рост интенсивности перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ по сравнению с ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в спектрах люминесценции ГГГ: Mn^{4+} становится возможным благодаря повышению роли вынужденных переходов при увеличении мощности накачки. Данный процесс протекает интенсивнее в области наиболее сильного перекрытия полос переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, что приводит к усилению бесфонной линии последнего с максимумом на длине волны 694 нм. Сделано предположение о возможности использования ГГГ: Mn^{4+} в качестве рабочего элемента лазеров с непрерывной перестройкой частоты.

1. Введение. Примеси переходных металлов с конфигурацией последней электронной оболочки d^3 — такие как Cr^{3+} , Mn^{4+} , V^{2+} — до сих пор привлекают внимание исследователей в связи с поиском новых материалов для активных сред твердотельных лазеров. Перспективными матрицами для этих примесей являются кристаллы со структурой граната.

Наиболее изученной d^3 -примесью в структуре граната является ион Cr^{3+} [1,2]. В спектрах люминесценции иона хрома наблюдаются две характерные полосы: узкая R -линия (переход между термами ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ иона Cr^{3+}), приходящаяся в гранатах на длину волны около 695 нм, и широкая полоса в области более длинных волн (переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$). Доминирование первого или последнего перехода в спектрах определяется величиной кристаллического поля [3].

Ион Mn^{4+} имеет схожую с ионом Cr^{3+} электронную структуру последней открытой оболочки. Этот факт предполагает схожесть их оптических свойств, однако спектры люминесценции и поглощения иона марганца обнаруживают ряд особенностей [4–7]. Одна из таких особенностей обусловлена большим значением параметра кристаллического поля (Dq) иона Mn^{4+} в кристаллах со структурой граната [8]. Так, в гадолиний-галлиевом гранате ($Gd_3Ga_5O_{12}$ –ГГГ) для Mn^{4+} $Dq = 1960 \text{ cm}^{-1}$, в то время как для иона Cr^{3+} в этом материале $Dq = 1585 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Следствием этого, в соответствии с диаграммой Танабе–Сугано [3], в спектрах люминесценции иона Mn^{4+} доминирует переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и практически отсутствует переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, который является характерным для хрома в данном материале [2].

В настоящей работе будет показано, что при определенных условиях, а именно при температурах выше 300 К и больших интенсивностях накачки, в спектрах люминесценции ГГГ: Mn^{4+} возрастает относительная интенсивность перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, что обусловлено двумя основными факторами: различием температурных зависимостей вероятностей оптических переходов ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, а также усилением индуцированного излучения.

2. Образцы для исследования и анализ измеренных спектров при различных уровнях лазерной накачки и температуре. Образцы представляли собой пластинки со шлифованными плоскопараллельными гранями с ориентацией поверхности [111], толщиной 0.5 mm и размерами $\sim 0.5 \times 1 \text{ cm}$. Все образцы являлись прозрачными в видимой области, различие заключалось лишь в слабой окраске некоторых образцов, обусловленной неконтролируемым входением в решетку так называемых центров окраски [9].

Концентрация примеси Mn в образцах составляла менее 0.1 at.%, что позволило при проведении исследований исключить из рассмотрения комплексобразование, которое может обуславливать появление в спектрах люминесценции новых линий [10,11].

Спектры люминесценции измерялись на спектрометрах СДЛ-2 и ДФС-24. Для возбуждения люминесценции использовались непрерывный лазер на $YAG:Nd$ с длиной волны излучения $\lambda = 532 \text{ nm}$ и мощностью 200 W, а также непрерывно-периодический лазер на парах меди с $\lambda = 510.6 \text{ nm}$, мощностью $P = 1000 \text{ W}$, частотой следования импульсов $f = 8 \text{ kHz}$ и длительностью импульса $\tau = 20 \text{ ns}$. Выбор этих лазеров обусловлен тем, что длины волн их излучения попадают в полосу поглощения иона Mn^{4+} , соответствующую переходу

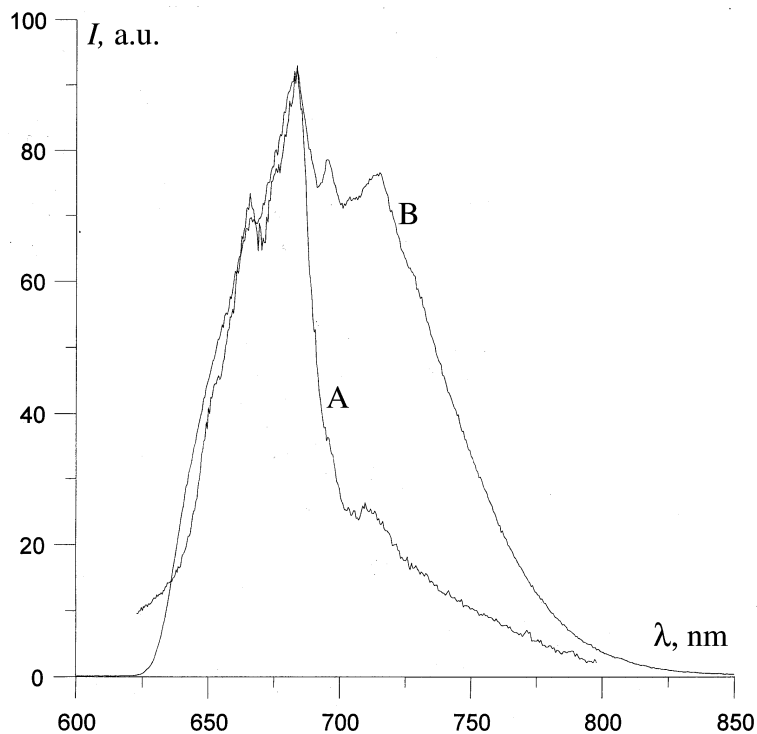


Рис. 1. Спектр люминесценции ГГГ:Мn⁴⁺ при 300 К и мощности лазерной накачки: $P_L \sim 10^6 \text{ W/cm}^2$ (В) и $P_L \sim 10 \text{ W/cm}^2$ (А).

${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ [4]. Спектры люминесценции измерялись при нескольких фиксированных температурах в интервале от 100 до 390 К. Для этих целей образцы помещались в криостат в специальном держателе, обеспечивавшем попадание луча на боковой скос. Нагрев обеспечивался вольфрамовой спиралью, контроль температуры — медьконстантановой термопарой.

В спектрах люминесценции, измеренных при малых значениях интенсивности лазерной накачки на единицу поверхности (мощность накачки $P_L \sim 10 \text{ W/cm}^2$) и комнатной температуре, для всех образцов ГГГ, легированных марганцем, присутствовали характерные полосы в области 650–700 нм (рис. 1, А). Согласно [4,12], данный спектр

идентифицирован как спектр излучения четырехкратно ионизированного иона марганца в ГГГ. В спектре заметно проявляется переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, состоящий из R -линии на длине волны 663.5 nm [4] и сложной структуры в области более длинных волн с максимумом на длине волны 682 nm, которая может быть связана с вибранными переходами.

При больших значениях мощности лазерной накачки ($P_L > 10 \text{ kW/cm}^2$) в спектрах проявлялся новый максимум на длине волны 714 nm. В работе [4], где проводилось селективное возбуждение перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ иона марганца, этот пик не наблюдался. При сопоставлении рис. 1, А и В становится очевидным то, что новый пик (с максимумом на длине волны 170–174 nm) присутствует в спектре люминесценции и при обычных условиях наблюдения (малом уровне лазерной накачки), но в этом случае он настолько мал, что его невозможно отличить от вибранных спутников R -линии [4–7]. Опираясь на аналогию со спектром трехвалентного иона хрома [2,13,14], сделано предположение о принадлежности последних пиков переходу ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ иона Mn^{4+} в гадолиний-галлиевом гранате. На рис. 1, В показан спектр люминесценции ГГГ: Mn^{4+} , измеренный при мощности лазерной накачки $P_L \sim 10^6 \text{ W/cm}^2$. Спектр перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ представляет собой широкую волнистую структуру со слабыми эквидистантными пиками. Максимум на длине волны 694 nm, почти незаметный при малом уровне лазерной накачки, предположительно был отнесен к бесфонной линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

Анализ формы спектров люминесценции ГГГ: Mn^{4+} , измеренных при различных температурах, подтвердил идентификацию линии с максимумом на длине волны 714 nm как линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. При повышении температуры наблюдались уширение спектральных линий и резкое уменьшение интегральной интенсивности всей полосы, начиная с 250–270 K (рис. 2). Такое поведение формы спектра нельзя объяснить только уширением и делением полосы перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, связанным, к примеру, с присутствием неоднородностей в кристалле [15,16].

Резкое уменьшение интегральной интенсивности люминесценции, начиная с температур ~ 250 –270 K, указывает на термоактивационный характер безызлучательных переходов [17]. На рис. 3 показаны измеренные зависимости интегральных интенсивностей переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ от температуры. Здесь же для сравнения приведена температурная зависимость времени жизни на уровне 2E [5]. В области температур, близких к комнатной, наблюдался резкий, но не одинаковый, рост интенсивности обоих переходов. Наблюдаемое температурное

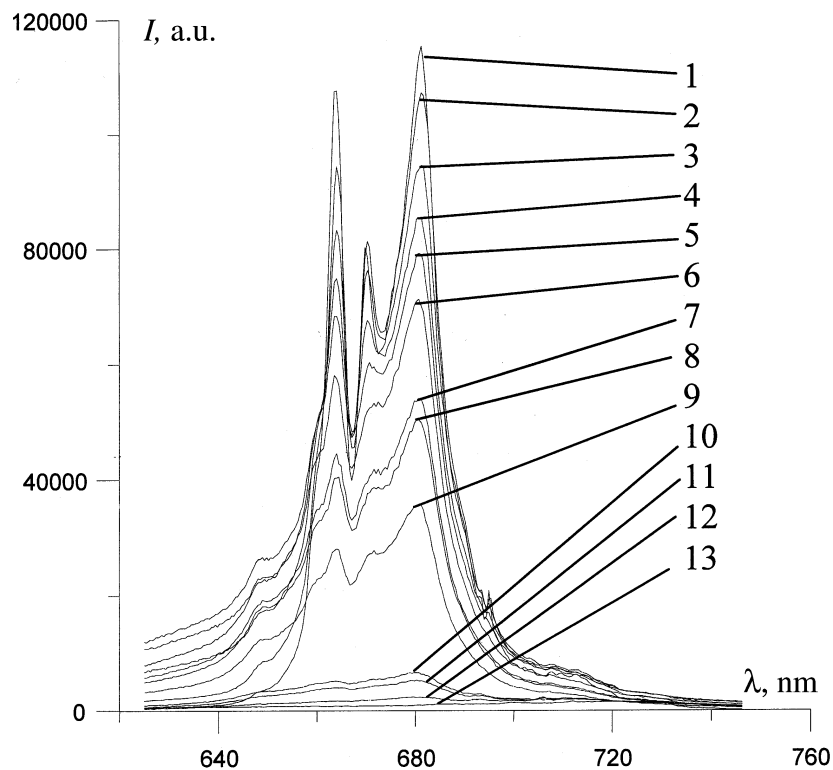


Рис. 2. Спектры люминесценции Mn^{4+} при различных температурах: 100 (1), 125 (2), 150 (3), 175 (4), 200 (5), 225 (6), 250 (7), 260 (8), 270 (9), 285 (10), 300 (11), 330 (12) и 390 (13) К. Источник возбуждения — лазер YAG:Nd.

поведение люминесценции может объяснить перераспределение интенсивностей переходов ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ и ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ при увеличении мощности лазерной накачки в этом температурном интервале нагревом образца лазерным лучом. Однако температурные измерения спектров люминесценции при большой мощности лазерной накачки ($P_L \sim 10^6 \text{ W/cm}^2$) свидетельствовали о том, что данный эффект не может в полной мере быть причиной наблюдаемого перераспределения интенсивностей переходов ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ и ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ при изменении мощности накачки.

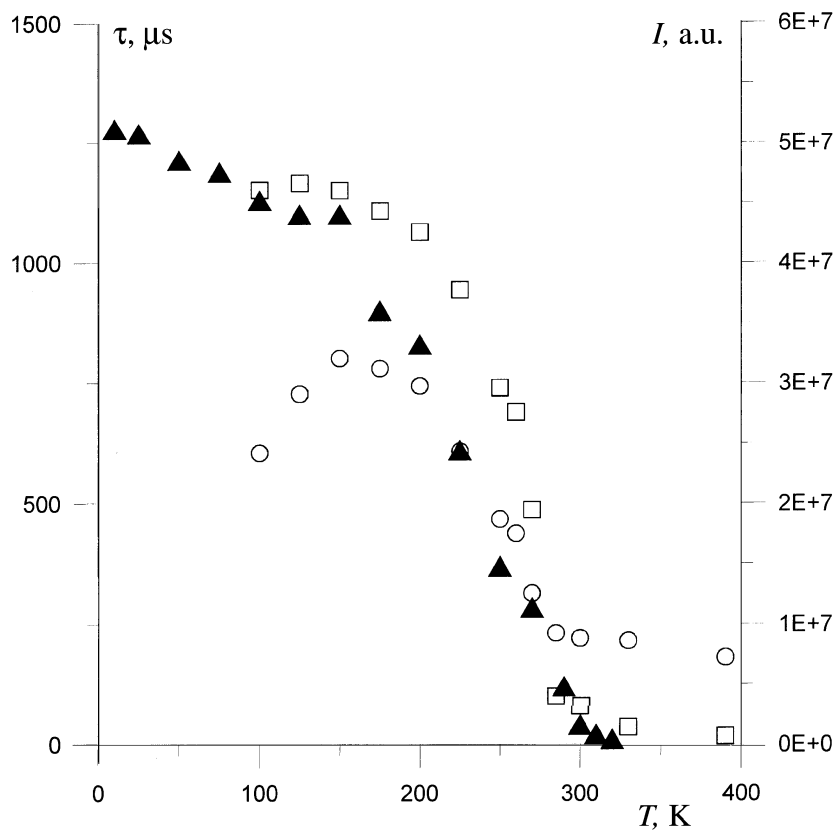


Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей оптических переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (квадраты), ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (кружки) и времени жизни на уровне 2E (треугольники; данные из работы [4]).

Полученные зависимости интегральных интенсивностей отличались от приведенных на рис. 3 лишь сдвигом по оси температур на 21 и 19 К для переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ соответственно. Кроме того, при этом наблюдалось усиление острого пика на длине волны 694 nm, который отнесен нами к бесфонной линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

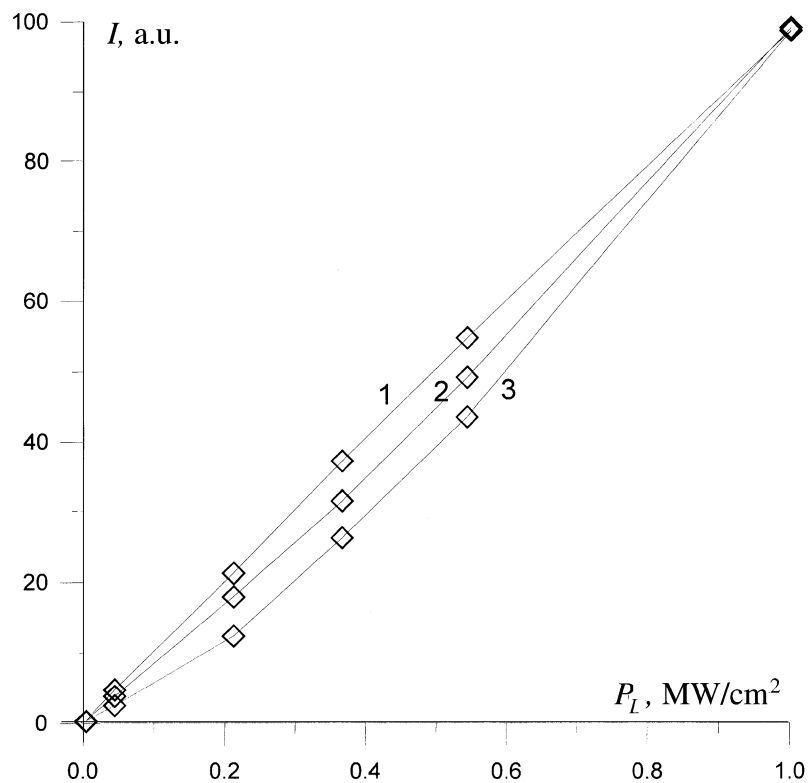


Рис. 4. Нормированные экспериментальные зависимости интегральных интенсивностей переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (1), ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (2) и бесфоновой линии ${}^2T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (3).

На рис. 4 приведены зависимости интегральных интенсивностей переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ и бесфоновой линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ от мощности накачки. Для бесфоновой линии показана пиковая интенсивность, полученная после аппроксимации и вычитания уровня фона. Наблюдаемое поведение кривых свидетельствует о присутствии эффекта насыщения канала ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и усиления переходов с термина 4T_2 непосредственно на основной терм 4A_2 . Действительно,

согласно [4], терм 2E является долгоживущим ($\tau = 1.2$ ms при $T = 77$ K).

Возрастание пиковой интенсивности бесфоновой линии, а также нелинейный характер зависимости интегральной интенсивности перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ от мощности накачки позволяют сделать предположение о том, что эти эффекты служат проявлением вынужденных оптических переходов. При этом излучение ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ вызывается не только переходами с того же терма, но и более интенсивными переходами ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Это может быть возможным благодаря значительному перекрытию спектральных полос двух переходов, причем перекрытие в районе бесфоновой линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ сильнее, чем в более длинноволновой области, что приводит к большему эффекту индуцированного излучения именно для бесфоновой линии.

3. Заключение. Таким образом, в работе впервые представлены результаты наблюдения оптического перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в спектрах люминесценции ГГГ: Mn^{4+} , который особенно четко проявляется при интенсивной лазерной накачке. Переход был идентифицирован на основании сопоставления спектра люминесценции ГГГ: Mn^{4+} со спектрами иона Cr^{3+} , для которого этот переход наблюдается в ГГГ и других гранатах в длинноволновой области по отношению к R -линии.

Показано, что рост интенсивности перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в спектрах люминесценции ГГГ: Mn^{4+} становится возможным благодаря повышению роли вынужденных переходов при увеличении плотности мощности накачки. Данный процесс протекает интенсивнее в области наиболее сильного перекрытия полос переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, что приводит к усилению бесфоновой линии последнего.

Наблюдаемое значительное однородное уширение R -линии может сделать возможным использование ГГГ: Mn^{4+} в качестве рабочего элемента лазеров с непрерывной перестройкой частоты.

Список литературы

- [1] Yamaga M., Henderson B. // Phys. Rev. 1992. В 46. N 6. P. 3273–3282.
- [2] Hoemmerich U., Bray K.L. // Phys. Rev. 1995. В 51. N 18. P. 12 133–12 140.
- [3] Donegan J.F., Glynn T.J., Imbusch C.F. // J. Lumin. 1986. V. 36. N 2. P. 93–100.
- [4] Brenier A., Suchocki A., Pedrini C. et al. // Phys. Rev. 1992. В 46. N 6. P. 3219–3227.
- [5] Suchocki A., Potemski M., Brenier A. et al. // J. Appl. Spectr. 1995. V. 62. N 5. P. 181–188.

- [6] *Jovanic B.R.* // *J. Lumin.* 1997. V. 75. N 1. P. 171–174.
- [7] *Riseberg L.A., Weber M.J.* // *Solid State Commun.* 1971. V. 9. N 3. P. 791–794.
- [8] *Берсукер И.Б.* Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1973. С. 22–32.
- [9] *Pogatsnik G.J., Cain L.S., Chen Y et al.* // *Phys. Rev.* 1991. В 43. N 2. P. 1787–1794.
- [10] *Ашууров М.Х., Воронько Ю.К., Осико В.В.* и др. Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1978. С. 55–67.
- [11] *Валяшко Е.Г., Грум-Гржимайло С.В., Кутовой И.М.* и др. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1966. С. 55–67.
- [12] *Бокша О.Н., Грум-Гржимайло С.В.* Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1970.
- [13] *Monteil A., Ferrari M., Rossi F.* // *Phys. Rev.* 1991. В 43. N 4. P 3646–3648.
- [14] *Struve B., Huber G.* // *Appl. Phys.* 1985. В 36. N 36. P. 195–201.
- [15] *Каплянский А.А., Феофилов С.П., Захарченя Р.И.* // *Оптика и спектр.* 1995. Т. 79. В. 5. С. 709–717.
- [16] *Bulyarskii S.V., Kozhevnikov A.E., Mikov S.N.* et al. // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2000. V. 180. N 2. P. 408–413.
- [17] *Булярский С.В., Грушко Н.С.* Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах. М.: МГУ, 1995. 399 с.