

Проявление перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в спектрах люминесценции иона Mn^{4+} в гадолиний галлиевом гранате при больших интенсивностях лазерной накачки

С. В. Булярский, А. В. Жуков¹⁾, В. В. Приходько

Ульяновский государственный университет, 432700 Ульяновск, Россия

Поступила в редакцию 14 октября 2001 г.

Обнаружен переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ иона Mn^{4+} в спектре люминесценции $Gd_3Ga_5O_{12} : Mn^{4+}$ при интенсивной лазерной накачке. 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 бесфоновой 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.

PACS: 78.55.-m

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 переходов 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 (D_q) иона Mn^{4+} в кристаллах со структурой граната [8]. Так, в гадолиний-галлиевом гранате ($Gd_3Ga_5O_{12}$ – ГГГ) для Mn^{4+} $D_q = 1960$ см⁻¹, в то время как для иона Cr^{3+} в этом материале $D_q = 1585$ см⁻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 пере-

ход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, 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.

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 мм и размерами $\sim 0.5 \times 1$ см. 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 ат.%, что позволило при проведении исследований исключить из рассмотрения комплексообразование, 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 $\lambda = 532$ нм и мощностью 200 Вт, а также непрерывно-

¹⁾e-mail: avg@ulsu.ru

периодический лазер на парах меди с $\lambda = 510.6$ нм, мощностью $P = 1000$ Вт, частотой следования импульсов $f = 8$ кГц и длительностью импульса $\tau = 20$ нс. Выбор этих лазеров обусловлен тем, что длины волн их излучения попадают в полосу поглощения иона Mn^{4+} , соответствующую переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ [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 скл. Нагрев обеспечивался вольфрамовой спиралью, контроль температуры – медь-константановой термопарой.

В спектрах люминесценции, измеренных при малых значениях интенсивности лазерной накачки на единицу поверхности (мощности накачки $P_L \sim 10$ Вт/см²) и комнатной температуре, для всех образцов ГГГ, легированных марганцем, присутствовали характерные полосы в области 650–700 нм (рис.1а). Согласно [4, 12], данный спектр идентифицирован как спектр излучения четырех-

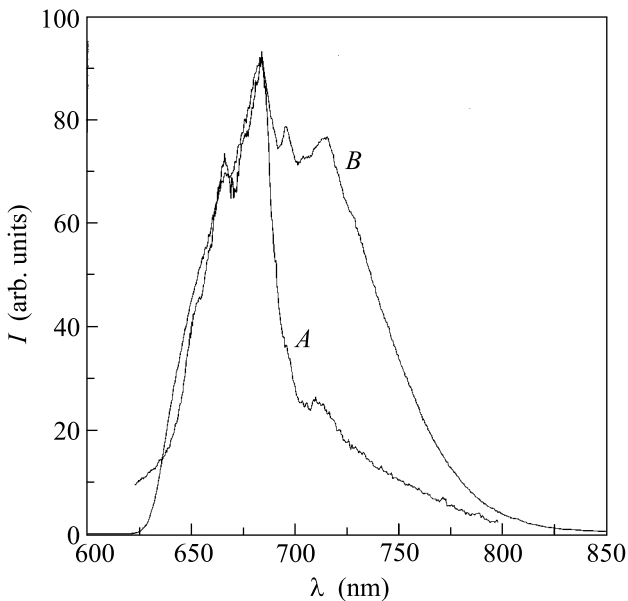


Рис.1. Спектр люминесценции ГГГ:Мn⁴⁺, при 300 К и мощности лазерной накачки: $P_L \sim 10^6$ Вт/см² (b), и $P_L \sim 10$ Вт/см² (a)

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

При больших значениях мощности лазерной накачки ($P_L > 10$ кВт/см²) в спектрах заметно проявлялся новый максимум на длине волны 714 нм. В работе [4], где проводилось селективное возбуждение перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ иона марганца, этот пик не наблюдался. При сопоставлении рис.1а и рис.1б становится очевидным то, что новый пик (с максимумом на длине волны 170–714 нм) 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.1б показан спектр люминесценции ГГГ:Мn⁴⁺, измеренный при мощности лазерной накачки $P_L \sim 10^6$ Вт/см². Спектр перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ представляет собой широкую волнистую структуру со слабыми эквидистантными пиками. Максимум на длине волны 694 нм, почти незаметный при малом уровне лазерной накачки, предположительно был отнесен к бесфононной линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

Анализ формы спектров люминесценции ГГГ:Мn⁴⁺, измеренных при различных температурах, подтвердил идентификацию линии с

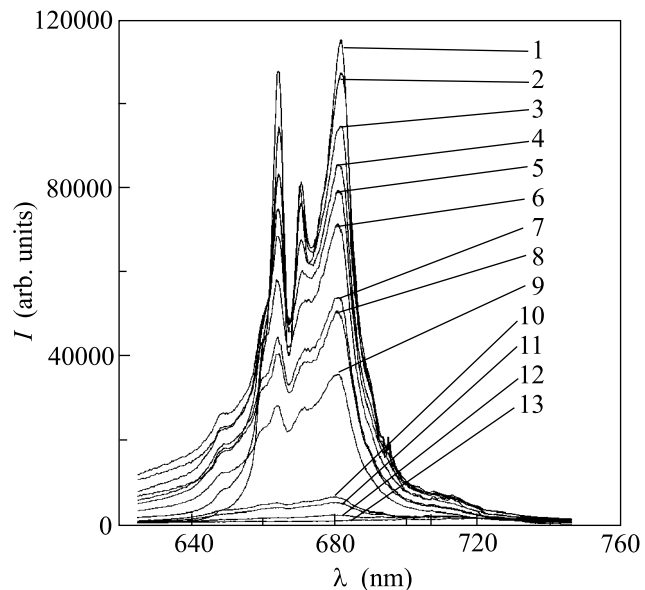


Рис.2. Спектры люминесценции Мn⁴⁺ при различных температурах: 100 (1), 125 (2), 150 (3), 175 (4), 200 (5), 225 (6), 250 (7), 260 (8), 270 (9), 285 (10), 300 (11), 330 (12) и 390 (13) К. Источник возбуждения – лазер YAG:Nd

максимумом на длине волны 714 нм как линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. При повышении температуры наблюдалось уширение спектральных линий и резкое уменьшение интегральной интенсивности всей полосы, начиная с 250–270 К (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 К, указывает на термоактивационный характер безызлучательных переходов [17]. На рис.3 показаны измеренные зависимости интегральных интенсивностей

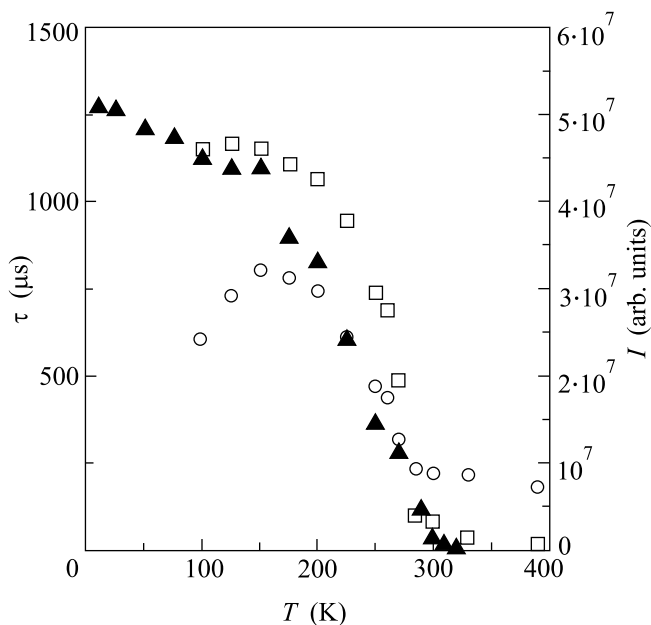


Рис.3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей оптических переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (квадраты), ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (кружки) и времени жизни на уровне 2E (треугольники; данные из работы [4])

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 поведение люминесценции может объяснить перераспределение интенсивностей переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ при увеличении мощности лазерной накачки в этом температурном интервале нагревом образца лазерным лучом. Однако температурные измерения спектров люминесценции при большой мощности лазерной накачки ($P_L \sim 10^6$ Вт/см²) свидетельство-

вали о том, что данный эффект не может в полной мере быть причиной наблюдаемого перераспределения интенсивностей переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ при изменении мощности накачки. 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 нм, который отнесен нами к бесфононной линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

На рис.4 приведены зависимости интегральных интенсивностей переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ и бесфононной линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ от мощнос-

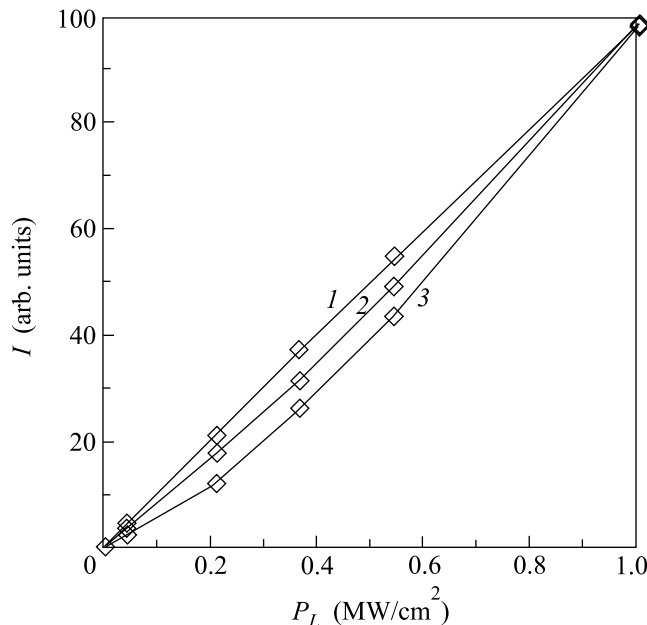


Рис.4. Нормированные экспериментальные зависимости интегральных интенсивностей переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (1), ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (2) и бесфононной линии ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (3)

ти накачки. Для бесфононной 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 терма 4T_2 непосредственно на основной терм 4A_2 . Действительно, согласно [4], терм 2E является долгоживущим ($\tau = 1.2$ мс при $T = 77$ К).

Возрастание пиковой интенсивности бесфононной 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 вы-

нужденных 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 бесфононной линии перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ сильнее, чем в более длинноволновой области, что приводит к большему эффекту индуцированного излучения именно для бесфононной линии.

Таким образом, в работе представлены результаты наблюдения оптического перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в спектрах люминесценции ГГГ:Мп $^{4+}$, который особенно четко проявляется при интенсивной лазерной накачке. Переход был идентифицирован на основании сопоставления спектра люминесценции ГГГ:Мп $^{4+}$ со спектрами иона Сг $^{3+}$, 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:Мп $^{4+}$ 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 бесфононной линии последнего.

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

1. M. Yamaga, B. Henderson et al., Phys. Rev. **B46**, 3273 (1992).
2. U. Hoemmerich and K. L. Bray, Phys. Rev. **B51**, 12133 (1995).
3. J. F. Donegan, T. J. Glynn, and C. F. Imbusch, J. Lumin. **36**, 93 (1986).
4. A. Brenier, A. Suchocki, C. Pedrini et al., Phys. Rev. **B46**, 3219 (1992).
5. A. Suchocki, M. Potemski, A. Brenier et al., J. Appl. Spectr. **62**, 181 (1995).
6. B. R. Jovanic, J. Lumin. **75**, 171 (1997).
7. L. A. Riseberg, and M. J. Weber, Solid State Commun. **9**, 791 (1971).
8. И. Б. Берсукер, *Спектроскопия кристаллов*, Л.: Наука, 1973, с. 22.
9. G. J. Pogatsnik, L. S. Cain, Y. Chen et al., Phys. Rev. **B43**, 1787 (1991).
10. М. Х. Ашуров, Ю. К. Воронько, В. В. Осико и др., *Спектроскопия кристаллов*, Л.: Наука, 1978, с. 55.
11. Е. Г. Валяшко, С. В. Грум-Гржимайло, И. М. Кутовой и др., *Спектроскопия кристаллов*, М.: Наука, 1966, с. 55.
12. О. Н. Бокша, С. В. Грум-Гржимайло, *Спектроскопия кристаллов*, М.: Наука, 1970.
13. A. Monteil, M. Ferrari, and F. Rossi, Phys. Rev. **B43**, 3646 (1991).
14. B. Struve and G. Huber, Appl. Phys. **B36**, 195 (1985).
15. А. А. Каплянский, С. П. Феофилов, Р. И. Захарченя, *Оптика и спектр*. **79**, 709 (1995).
16. S. V. Bulyarskii, A. E. Kozhevin, S. N. Mikov et al., Phys. Stat. Sol (a) **180**, 408 (2000).
17. С. В. Булярский, Н. С. Грушко, *Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах*, М.: МГУ, 1995.