

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ГРАНАТА $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

© А.И.Загуменный, В.И.Власов, Ю.Д.Заварцев,
П.А.Студеникин, А.Ф.Умысков

Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 25 июля 1995 г.
В окончательной редакции 29 апреля 1996 г.)

Исследованы некоторые спектрально-люминесцентные свойства ионов Cr^{4+} в тетраэдрической координации в кристаллах граната $\text{Y}_3\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Показана линейная зависимость величины кристаллического поля, смещения полос в спектрах поглощения и люминесценции, а также времени релаксации возбуждения ионов Cr^{4+} с уровня ${}^3B_2({}^3T_2)$ от параметра кристаллической решетки кристалла. По спектральным данным рассчитана деформация тетраэдрического полиэдра.

В последнее время большое внимание уделяется кристаллам со структурой граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (YSGG), $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GSGG), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LAG) с так называемыми фототропными примесными центрами Cr^{4+} [1]. С помощью этих кристаллов осуществлены режимы пассивной синхронизации мод и модуляции добротности резонатора неодимовых лазеров с длиной волны $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ [2]. На кристаллах $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Cr}^{4+} : \text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ продемонстрирована возможность создания лазеров, перестраиваемых в области длин волн $1.35\text{--}1.55 \mu\text{m}$ [3,4]. На кристаллах, содержащих ионы Cr^{4+} , установлен эффект сенсбилизации люминесценции ионов Ho^{3+} и Er^{3+} [5].

Сочетание различных типов координационных полиэдров в кристаллической структуре редкоземельных гранатов $\{\text{A}\}_3\{\text{B}\}_2(\text{C})_3\text{O}_{12}$ создает возможность как изоморфного, так и гетеровалентного замещения катионов решетки в додекаэдрических $\{\text{A}\}$ -, октаэдрических $[\text{B}]$ -или тетраэдрических (C) -позициях. Это обуславливает разнообразие спектральных свойств кристаллов со структурой граната, содержащих примеси металлов переходной группы. Кристаллы со структурой граната представляют собой ряд с монотонно изменяющимся параметром кристаллической решетки от 11.89 \AA для LAG до 12.56 \AA для GSGG (YAG — 12.01 \AA , GSAG — 12.37 \AA , YSGG — 12.43 \AA).

В данной работе мы сообщаем об оптических свойствах кристаллов смешанного граната $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, параметр решетки которых изменяется в интервале $11.89 \text{ \AA}\text{--}12.01 \text{ \AA}$. Получены спектры поглощения

кристаллов $\text{Cr}^{4+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_{0.6}\text{Lu}_{2.4}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, снятые при комнатной температуре и при температуре 77 К, спектры люминесценции ионов Cr^{4+} в этих кристаллах при возбуждении на длине волны 925 нм; приводятся результаты измерения времени релаксации возбуждения ионов Cr^{4+} с уровня ${}^3B_2({}^3T_2)$ при комнатной температуре и при температуре жидкого азота.

1. Эксперимент

Кристаллы смешанного иттрий/лютеций-алюминиевого граната $\text{Y}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (где $3.0 \geq x \geq 0$), активированные ионами Cr^{4+} , выращивались методом Чохральского. Кристаллографическое направление роста кристалла — $\langle 001 \rangle$. Измерения параметра элементарной ячейки a_0 выращенных кристаллов при комнатной температуре проводились методом порошковой дифрактометрии на рентгеновской установке ДРОН-2.0 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, внутренний стандарт — Si). Для смешанных кристаллов граната $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ значения a_0 при низкой температуре вычисляли, аппроксимируя коэффициенты теплового расширения номинально чистых кристаллов гранатов полиномами второй степени: $a_0 = 11.97634 + 0.9 \cdot 10^{-4}T + 1.5122 \cdot 10^{-8}T^2$ для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $a_0 = 11.88284 + 0.8 \cdot 10^{-4}T + 1.3725 \cdot 10^{-8}T^2$ для $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [6].

Спектры поглощения кристаллов при различных температурах снимались на спектрофотометре Perkin-Elmer-Lambda 19. Люминесценция кристаллов возбуждалась излучением лазерного диода с $\lambda = 925$ нм, спектры люминесценции регистрировались с помощью монохроматора МДР-12, Ge-диода и селективного нановольтметра. Смещение линий в спектрах поглощения определялось относительно линии $\lambda = 1104$ нм, измеренной при 77 К.

Для измерения времени релаксации возбуждения ионов Cr^{4+} использовался Ge-диод, сигнал с которого подавался на цифровой осциллограф, соединенный с компьютером. Перед диодом размещался фильтр от излучения накачки — кремниевая пластинка толщиной 15 нм. В качестве накачки использовался лазер на неодимовом стекле ($\lambda = 1054$ нм), работающий в режиме модуляции добротности (длительность импульса — 90 нс). Эта экспериментальная схема позволяла регистрировать излучение в диапазоне от 1200 до 2000 нм.

В таблице приведены химические формулы и измеренные параметры элементарной ячейки выращенных и исследованных кристаллов, активированных ионами Cr^{4+} с различной концентрацией. Указана температура, при которой производились измерения, а также относительные смещения линий в спектрах поглощения и люминесценции.

2. Результаты и обсуждение

Как известно, появление ионов хрома с валентностью +4 в кристаллах со структурой граната возможно лишь при условиях добавки двухвалентных примесей в кристалл или после соответствующей термообработки кристалла. При компенсации заряда индуцированным более высокой валентности у примеси переходного металла, например Cr, в кристаллах со структурой граната, легированных ионами

Экспериментальные и расчетные спектрально-люминесцентные характеристики ионов Cr^{4+} , находящихся в тетраэдрической координации в кристаллах граната $\text{Y}_z\text{Lu}_{3-z}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Химическая формула	Ион-компенсатор	Параметр элементарной ячейки, Å	T, K	Сдвиг поглощения, нм	Сдвиг люминесценции, нм	Тетраэдрический угол θ , grad	Радиальный интеграл ρ_4 , cm^{-1}	Время жизни τ , μs
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Ca^{2+}	11.9086(8)	298	5	—	—	—	—
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Mg^{2+}	11.9122(9)	298	6	0	52.8(4)	11720	4.3(2)
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Mg^{2+}	—	77	0	—	—	—	29.0(8)
$\text{Y}_{0.6}\text{Lu}_{2.4}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Mg^{2+}	11.9324(9)	298	8	2	52.8(4)	11700	4.0(8)
$\text{Y}_{0.6}\text{Lu}_{2.4}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Mg^{2+}	—	77	2	—	—	—	29.5(1)
$\text{Y}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Mg^{2+}	11.9627(6)	298	14	5	52.8(9)	11640	4.04
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Ca^{2+}	12.0133(7)	298	18	10	52.8(9)	11600	3.5 ^[12]

Ca^{2+} или Mg^{2+} , возможно образование двух различных по спектральным свойствам центров окраски. В первом случае, для ионов хрома, центр окраски обусловлен ионами Cr^{4+} , занимающими октаэдрическую B -позицию, а во втором случае центр окраски образован ионами Cr^{4+} , замещающими тетраэдрические C -катионы [7]. Нами в качестве иона-компенсатора использовались как Ca^{2+} , так и Mg^{2+} -ионы (см. таблицу).

Кислородный тетраэдр в иттрий-алюминиевом гранате подвержен тетрагональному искажению, точечная группа симметрии этого полиэдра — D_{2d} [8]. Степень тетрагонального искажения характеризуется углом θ между осью симметрии тетраэдра S_4 и направлением металл-лиганд. Для правильного тетраэдра (симметрия T_d) $\theta = 54.7^\circ$. Именно тетрагональным искажением кислородного тетраэдра $[\text{CrO}_4]^{4-}$ объясняются поляризационные эффекты в спектрах люминесценции кристаллов $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -граната [1,9]. Проведенные в работе [10] расчеты электронной структуры Cr^{4+} -центра в приближении внедренного кластера в кристаллах сложной структуры воспроизводят эффект деформации решетки YAG в окрестности октаэдрического и тетраэдрического центров. Наилучшее согласие с экспериментом получается для кластера $[\text{CrYCaO}_4]^{1+}$, моделирующего тетраэдрический Cr^{4+} -центр в присутствии зарядового компенсатора Ca^{2+} , замещающего один из ионов Y^{3+} в ближайшем окружении Cr^{4+} -тетраэдра. Таким образом, при гетеровалентном замещении ионов Al^{3+} ионами Cr^{4+} за счет близкого расположения иона-компенсатора Me^{2+} должны возникать дополнительные локальные деформации кристаллического поля. В то же время, как следует из сравнения оптических свойств кристаллов $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированных ионами Ca^{2+} или Mg^{2+} , эти ионы должны быть расположены достаточно далеко от тетраэдров $[\text{CrO}_4]^{4-}$, поскольку энергия электронных уровней ионов Cr^{4+} не зависит от типа иона-компенсатора [11].

При замещении ионов Al^{3+} , находящихся в тетраэдре, ионами Cr^{4+} и ионов Y^{3+} , находящихся в додекаэдре, ионами Ca^{2+} или Mg^{2+} может измениться как степень тетрагонального искажения, угол θ , так и расстояние металл-лиганд r_0 . Параметр a_0 элементарной ячейки кристалла, являющийся макрохарактеристикой структуры кристалла, в свою очередь является функцией от θ и r_0 , $a_0 = f(\theta, r_0)$. Найдем зависимость величины смещения спектров иона Cr^{4+} в кристаллах со структурой граната от параметра a_0 , который зависит как от химического состава, так и от температуры кристаллической матрицы.

На рис. 1 представлены спектры пропускания кристаллов $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_x\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $x = 0, 0.6, 1.5, 3$, снятые в диапазоне $0.9-1.3 \mu\text{m}$ при комнатной температуре и при температуре 77 К. При уменьшении a_0 спектры поглощения и люминесценции смещаются в область высоких энергий (см. таблицу). Согласно [9], линию с $\lambda \sim 1.104 \mu\text{m}$ в спектре поглощения следует отнести к электродипольному переходу ${}^3B_1({}^3A_2) \rightarrow {}^3E({}^3T_2)$, а люминесценцию — к переходу ${}^3B_2({}^3T_2) \rightarrow {}^3B_1({}^3A_2)$. Энергия электронных состояний электронной конфигурации d^2 в слабом кристаллическом поле с точечной группой симметрии D_{2d} , равная соответствующим диагональным матричным

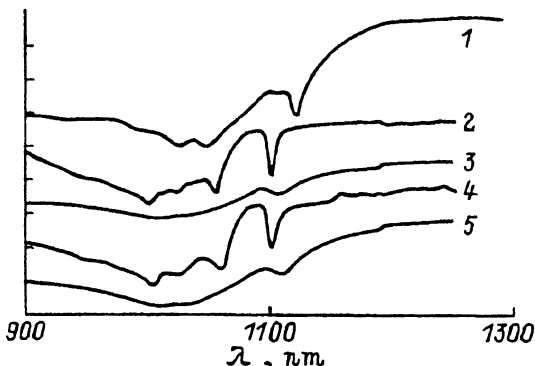


Рис. 1. Спектры пропускания кристаллов гранатов, снятые при различных температурах.

1 — $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 2 — $\text{Cr}^{4+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 3 — $\text{Cr}^{4+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 4 — $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_{0.6}\text{Lu}_{2.4}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 5 — $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_{0.6}\text{Lu}_{2.4}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. T , (K): 1, 3, 5 — 298, 2, 4 — 77.

элементам гамильтониана кристаллического поля, зависит от θ и r_0 . Для уровней ${}^3E({}^3T_2)$ и ${}^3B_2({}^3T_2)$ эта энергия прямо пропорциональна r_0^{-5} . Обозначим разность энергии между уровнями ${}^3B_1({}^3A_2)$, ${}^3E({}^3T_2)$ и ${}^3B_2({}^3T_2)$ через ε_i

$$\varepsilon_1 = \varepsilon({}^3B_2({}^3T_2)) - \varepsilon({}^3B_1({}^3A_2)), \quad (1a)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon({}^3E({}^3T_2)) - \varepsilon({}^3B_1({}^3A_2)). \quad (1b)$$

Тогда угол θ равен [9]

$$\text{ctg}^2 \theta = \frac{3}{2} \pm \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1}}. \quad (2)$$

Для уровня ${}^3E({}^3T_2)$ радиальная составляющая интеграла четвертого порядка ρ_4 , определяющего величину кристаллического поля, имеет вид

$$\rho_4 = 4e^2 \int_0^\infty R_{3d}^2 \frac{r^4}{r_0^5} r^2 dr = \frac{3}{5} \frac{\varepsilon_2}{\sin^4 \theta}, \quad (3)$$

где R_{3d} — радиальная функция $3d$ -электрона. В таблице приведены рассчитанные по формулам (2), (3) значения θ и ρ_4 для исследованных кристаллов. При увеличении параметра решетки уменьшаются искажение симметрии (угол θ увеличивается) и расстояние хром-кислород r_0 , т.е. растяжение кислородного тетраэдра $[\text{CrO}_4]^{4-}$ в направлении $[001]$ уменьшается. Основываясь на полученных данных, можно сказать, что в кристаллах LAG кислородный тетраэдр $[\text{CrO}_4]^{4-}$ подвержен большему растяжению в направлении оси $[001]$, чем в кристаллах YAG, и при увеличении a_0 растяжение уменьшается.

На рис. 2 построена зависимость радиального интеграла ρ_4 , определяющего силу кристаллического поля, от a_0 . Эта зависимость хорошо

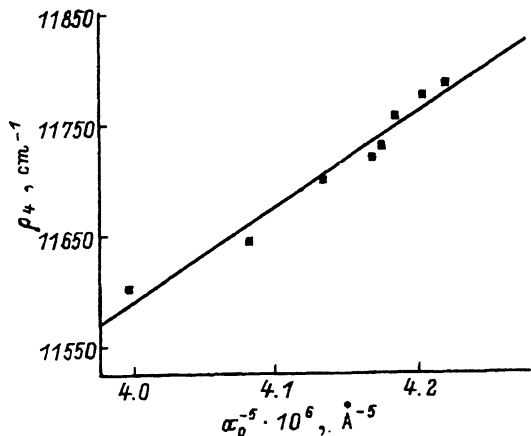


Рис. 2. Зависимость величины кристаллического поля ρ_4 от параметра элементарной ячейки a_0 кристалла со структурой граната.

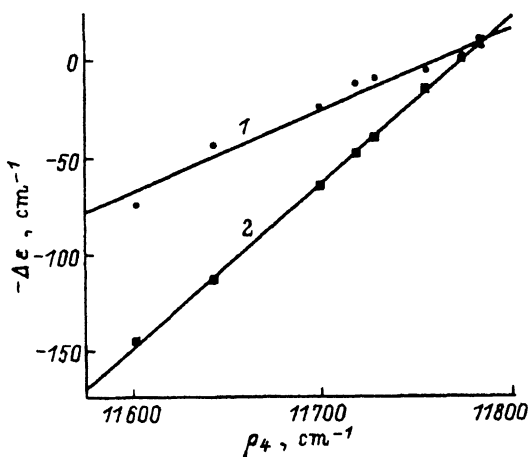


Рис. 3. Смещение уровней энергии ${}^3B_2({}^3T_2)$ (1) и ${}^3E({}^3T_2)$ (2) ионов Cr^{4+} при изменении величины кристаллического поля ρ_4 .

описывается линейной функцией от $1/a_0^5$, при увеличении a_0 (движение от кристаллов LAG к кристаллам YAG) величина кристаллического поля уменьшается. Влияние величины кристаллического поля на смещение уровней энергии ${}^3E({}^3T_2)$ и ${}^3B_2({}^3T_2)$ показано на рис. 3. Эти зависимости хорошо аппроксимируются прямыми $\Delta E_i = C_i + K_i \rho_4$. Наклоны прямых равны 0.85 для уровня ${}^3E({}^3T_2)$ и 0.41 для уровня ${}^3B_2({}^3T_2)$; таким образом, при увеличении силы кристаллического поля расстояние между уровнями ${}^3E({}^3T_2)$ и ${}^3B_2({}^3T_2)$ возрастает, т.е. расщепления терма 3T_2 увеличиваются.

Вообще говоря, изменение расщепления вырожденных состояний 3T_2 -терма обусловлено некоторой комбинацией трех эффектов: ян-теллеровского искажения, спин-орбитального взаимодействия и искажения симметрии кристаллического поля, поскольку величины перечисленных эффектов сравнимы (200–2000 cm^{-1}). Как следует из

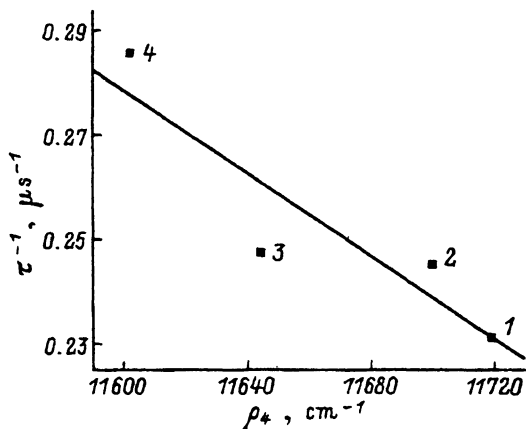


Рис. 4. Влияние величины кристаллического поля ρ_4 на скорость распада ($w = 1/\tau$) уровня ${}^3B_2({}^3T_2)$ ионов Cr^{4+} .

1 — $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 2 — $\text{Y}_{0.6}\text{Lu}_{2.4}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 3 — $\text{Y}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 4 — $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

рис. 3, эффект Яна-Теллера не оказывает влияния на положение уровней, так как при наличии этого эффекта деформация, понижающая симметрию, снимает вырождение, понижая энергию одной орбитали и повышая энергию другой. В нашем случае энергия обеих уровней возрастает; следовательно, эффект Яна-Теллера в кристаллах $\text{Cr}^{4+} : \text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $x = 0-3$ незначителен. Известно, что спин-орбитальное взаимодействие в кристаллах $\text{Cr}^{4+} : \text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -граната меньше, чем в $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -гранате [12], т.е. расщепление уровней должно возрастать. Однако, как следует из эксперимента (рис. 3), при увеличении a_0 величина расщепления терма 3T_2 уменьшается. Это дает основание предположить, что для кристаллов $\text{Cr}^{4+} : \text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ основной вклад в смещение спектров при замещении $0 \leq x \leq 3$ вносит искажение симметрии кристаллического поля.

Измеренные при температуре 77 К и при комнатной температуре значения времени релаксации возбуждения ионов Cr^{4+} с уровня ${}^3B_2({}^3T_2)$ для различных матриц $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -граната приведены в таблице. Приведенная на рис. 4 зависимость скорости распада $w = 1/\tau$ ионов Cr^{4+} с уровня ${}^3B_2({}^3T_2)$ при комнатной температуре от величины кристаллического поля удовлетворительно описывается линейной зависимостью. При увеличении силы кристаллического поля время релаксации возрастает при комнатной температуре и уменьшается при 77 К (см. рис. 4 и таблицу). Следовательно, с увеличением кристаллического поля безызлучательные потери уменьшаются; этот результат согласуется с данными [12], согласно которым нерадиационные потери в кристаллах $\text{Cr}^{4+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -граната выше, чем в $\text{Cr}^{4+} : \text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Если провести аналогию с изменением спектральных свойств ионов Tl^{3+} в лазерных матрицах со структурой граната, можно увидеть, что в кристаллах со слабым кристаллическим полем ионы Tl^{3+} , как и ионы Cr^{4+} , имеют большие безызлучательные потери, которые уменьшаются с ростом величины кристаллического поля. Однако в кристаллах с сильным кристаллическим полем для ионов Tl^{3+} существует большее

поглощение из возбужденного состояния, чем в кристаллах со слабым полем [13]. Следуя этой аналогии, можно предположить, что и для ионов Cr^{3+} поглощение из возбужденного состояния будет возрастать с уменьшением параметра решетки.

В заключение отметим, что как изовалентные, так и гетеровалентные замещения состава в кристаллах со структурой граната вызывают такие же изменения в кристаллической структуре, как нагрев или охлаждение. При этом для ионов Cr^{4+} линии поглощения и люминесценции сдвигаются в результате деформации кислородного тетраэдра $[\text{CrO}_4]^{4-}$.

Нами выявлены следующие закономерности изменения спектральных характеристик ионов Cr^{4+} при изоморфном замещении, происходящем с увеличением параметра элементарной ячейки кристалла алюминиевого граната: 1) величина кристаллического поля уменьшается пропорционально a_0^{-5} ; 2) растяжение тетрагонального комплекса $[\text{CrO}_4]^{4-}$ в направлении оси [001] уменьшается; 3) безызлучательные потери ионов Cr^{4+} возрастают, а расщепление уровня 3T_2 уменьшается.

Работа выполнена при поддержке фонда ZZSU (проект N 001-95).

Список литературы

- [1] H. Eilers, U. Hommerich, S.M. Jacobsen, W.M. Yen, K.P. Hoffman, W. Jia. Phys. Rev. **B49**, 15505 (1994).
- [2] М.И. Демчук, А.М. Забазнов, И.А. Шербаков. Квантовая электрон. **14**, 423 (1987).
- [3] Н.И. Бородин, В.А. Житнюк, А.Г. Охримчук, А.В. Шестаков. Изв. АН СССР **54**, 1500 (1990).
- [4] J. Zhang, Y. Kalisky, G.H. Atkinson, M. Kokta. In: Proc. on Adv. Solid State Lasers, USA. **10**, 182 (1995).
- [5] В.Б. Сигачев, М.Е. Дорошенко, Т.Т. Басиев, Г.Б. Лутц, Б. Чай. Квантовая электрон. **22**, 33 (1995).
- [6] К.Л. Ованесян, А.Г. Петросян, Г.А. Ширинян, А.А. Аветисян. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **17**, 459 (1981).
- [7] Д.Т. Свиридов, С.Д. Свиридов. ЖПС **49**, 146 (1988).
- [8] F. Euler, J. Bruce. Acta Cryst. **19**, 971 (1965).
- [9] А.Г. Охримчук, А.В. Шестаков, В.А. Житнюк. Электрон. техн. Сер. Лазер. техн. и оптоэлектрон., **2**, 20 (1990).
- [10] А.Б. Соболев, И.Ф. Бикметов, В.А. Лобач, А.И. Митьковец, А.А. Ставров, А.П. Шкадаревич. ФТТ **33**, 2, 321 (1991).
- [11] H. Eilers, U. Hommerich, S. Jacobsen, W.M. Yen. In: Proc. on Adv. Solid State Lasers (OSA). USA. **15**, 437 (1993).
- [12] H. Eilers, U. Hommerich, S. Jacobsen, W.M. Yen. Opt. Lett. **18**, 1928 (1993).
- [13] R. Oliver, R. Wade, K. Schepler. ASSL'90. Salt Lake City. Utah. In: Proc on Adv. Solid State Lasers (OSA). USA. **9**, 49 (1990).