

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ: ОБНАРУЖЕНИЕ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ ИОНОВ Ti^{3+} И ЛИНЕЙНОГО ЭФФЕКТА ШТАРКА В ИХ СПЕКТРАХ

С. А. Басун, А. А. Каплянский, В. К. Севастьянов,
 Л. С. Старостина, С. П. Феофилов, А. А. Чернышев

Большой интерес к оптическим свойствам корунда с титаном ($Al_2O_3 : Ti^{3+}$) во многом обусловлен перспективностью использования этих кристаллов в качестве активных сред в перестраиваемых лазерах, работающих в широком спектральном интервале [1]. В решетке Al_2O_3 ион Ti^{3+} , который имеет один электрон в $3d$ -оболочке, находится внутри искаженного кислородного октаэдра. Нижнее энергетическое состояние Ti^{3+} отвечает t -орбитали d -электрона (${}^2T_{2g}$ -состояние в кубическом октаэдрическом поле). Возбужденное состояние отвечает переходу электрона

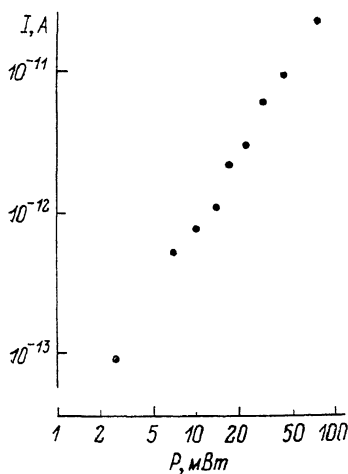


Рис. 1. Зависимость усредненного по времени фототока от интенсивности возбуждения импульсным N_2 лазером. $f_{\text{следования}} = 1$ кГц, $E = 200$ кВ/см.

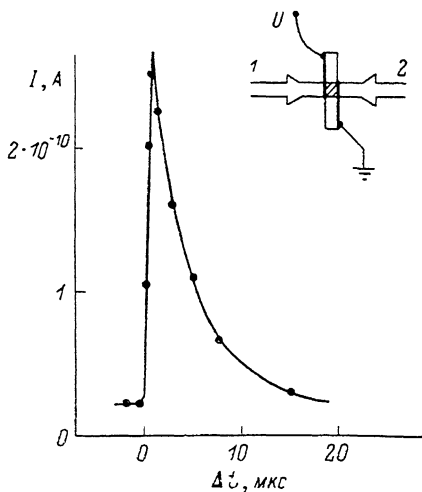


Рис. 2. Зависимость усредненного по времени фототока при возбуждении синхронизованными Si и N_2 лазерами от задержки Δt импульса N_2 лазера относительно импульса Si лазера. $E = 200$ кВ/см.

На вставке — схема опыта. 1 — Si лазер, 2 — N_2 лазер.

на e -орбиталь (2E_g в поле октаэдра). Время жизни этого состояния составляет $\tau_R \approx 3.6$ мкс [2]. Оптические переходы между кристаллическими подуровнями основного и возбужденного состояний ${}^2E(t) \rightleftharpoons {}^2E(e)$ дают в спектрах поглощения и люминесценции сопряженные электронно-колебательные полосы с бесфонными линиями $\lambda = 616.5, 618.0$ нм.

1. Исследования фотоионизации примесных $3d$ (и $4f$)-ионов в кристаллах представляют большой интерес как для определения энергетического положения примесных уровней в общей (зонной) схеме кристалла, так и для изучения процессов фотоиндуцированной перезарядки ионов в активированных кристаллах. Для изучения фотоионизации ионов Ti^{3+} в $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ измерялась фотопроводимость кристаллов при 77 К. Кристаллы выращивались методом Чохральского на установках с резистивным нагревом. Использовались тонкие (~ 0.2 мм) пластинки $Al_2O_3 : 0.2\%$ Ti^{3+} , к которым при помощи прозрачных электродов приклады-

валось электрическое поле $E \sim 10^5$ В/см. Измерение фототока при оптическом возбуждении через электроды производилось при помощи электрометрической схемы с постоянной времени порядка секунд, так что в случае импульсного оптического возбуждения измерялся усредненный по времени фототок.

Было установлено, что фотопроводимость отсутствует при возбуждении кристалла в видимой области спектра (линии cu Ag лазера $\lambda = 514.5 \div 457.9$ нм и импульсного Cu лазера $\lambda = 510.5$ и 578.2 нм), которое эффективно возбуждает ${}^2E(t) \rightarrow {}^2E(e)$ переходы в Ti^{3+} . Фотопроводимость $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ была обнаружена лишь при возбуждении в ультрафиолетовой области спектра (импульсный N_2 лазер, $\lambda = 337.1$ нм). При этом усредненный по времени фототок квадратично зависит от интенсивности возбуждения $\lambda = 337.1$ нм (рис. 1), что свидетельствует о двухквантовом механизме возбуждения фототока.

Далее был поставлен эксперимент с возбуждением фототока двумя синхронизованными импульсными лазерами: N_2 ($\lambda = 337.1$ нм, длительность импульса $\tau_u = 10$ нс, мощность в импульсе 10 кВт, частота следования 1 кГц) и Cu ($\lambda = 510.5$ и 578.2 нм, $\tau_u = 20$ нс, $P = 10$ кВт), причем временной интервал Δt между импульсами N_2 и Cu лазеров мог изменяться (рис. 2, вставка). На рис. 2 показана зависимость усредненного по вре-

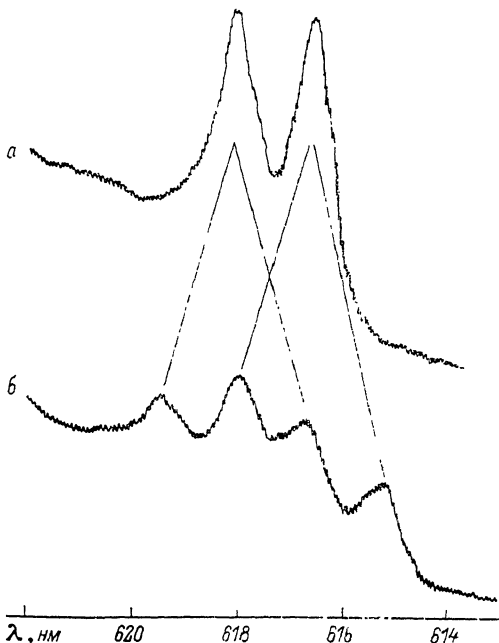


Рис. 3. Расщепление бесфонных линий ${}^2E(e) \rightarrow {}^2E(t)$ переходов в электрическом поле $E \parallel C$. $E=0$ (а), 450 кВ/см (б).

мени фототока от задержки Δt импульса N_2 лазера относительно импульса Cu лазера. Фототок при $\Delta t < 0$ (опережение импульса Cu лазера импульсом N_2 лазера), как и фототок на больших временах Δt , соответствует величине фототока, наблюдаемого при возбуждении кристалла только N_2 лазером. Вместе с тем фототок существенно возрастает в интервале задержек $0 < \Delta t < 10$ мкс.

Изложенные выше результаты (рис. 1, 2) прямо свидетельствуют о том, что фототок в $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ обусловлен двухступенчатой фотоионизацией ионов Ti^{3+} через промежуточное ${}^2E(e)$ -состояние, приводящей к появлению электрона в зоне проводимости. Действительно, видимый свет (Cu лазер) эффективно заселяет ${}^2E(e)$ -состояние через ${}^2E(i) \rightarrow {}^2E(e)$ полосу поглощения (но энергии кванта не хватает для последующей фотоионизации Ti^{3+} из ${}^2E(e)$ -состояния). Более коротковолновый ультрафиолетовый свет N_2 лазера производит фотоионизацию Ti^{3+} из ${}^2E(e)$ -состояния. Ясно, что интервал времени Δt , в котором при двойном лазерном возбуждении (рис. 2) наблюдается увеличение фототока, должен соответствовать времени жизни $\tau_R \approx 3.6$ мкс промежуточного возбужденного состояния, из которого производится фотоионизация. Именно это наблюдается на опыте (рис. 2). Если же время задержки Δt импульса N_2 лазера относительно импульса Cu лазера много больше τ_R (или если $\Delta t < 0$), то, очевидно, наблюдается фототок, который обусловлен только действием N_2 лазера: фотоионизацией светом N_2 лазера ионов Ti^{3+} из воз-

бужденного ${}^2E(e)$ -состояния, в которое ионы Ti^{3+} переведены самим N_2 лазером.¹ Этот фототок, очевидно, должен быть квадратичен по интенсивности N_2 лазера, что наблюдается на опыте (рис. 1).

Таким образом, в работе обнаружена двухступенчатая фотоионизация ионов Ti^{3+} в $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ через промежуточное возбужденное ${}^2E(e)$ -состояние ионов. Из того факта, что ионизация из ${}^2E(e)$ осуществляется лишь линиями N_2 лазера, но не Si лазера, можно оценить энергетическое расстояние от ${}^2E(e)$ до дна зоны проводимости Al_2O_3 (2.4—3.7 эВ). Соответственно расстояние основного уровня $Ti^{3+} {}^2E(t)$ от дна зоны составляет 4.4—5.7 эВ.² Заметим, что изучение двухступенчатой фотоионизации ионов в активированных кристаллах важно для проблемы выжигания фотохимических спектральных провалов в неоднородно-уширенных спектральных контурах («двухфотонное» выжигание [3]). Наблюдение двухступенчатой фотоионизации в $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ представляет интерес и для выяснения причин деградации активных элементов лазеров с ламповой накачкой, содержащей ультрафиолетовое излучение.

2. Полярный характер аксиального кристаллического поля (группа симметрии C_3), действующего на ионы Ti^{3+} в решетке Al_2O_3 , делал в принципе возможным наблюдение в спектре $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ дублетного «псевдодштарковского» расщепления линий во внешнем поле $E \parallel C$ (C — тригональная ось кристалла). Это расщепление, обнаруженное ранее в рубине $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ [1], обусловлено противоположным линейным по полю сдвигом энергетических уровней у ионов, занимающих в решетке две отличающиеся инверсией физически эквивалентные позиции. Действительно, в спектрах люминесценции $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ (77 К) в поле $E \parallel C$ наблюдалось симметричное дублетное расщепление двух линий люминесценции Ti^{3+} , обусловленных переходами на подуровни основного состояния ионов (рис. 3). Полученная из спектров величина расщепления линии Ti^{3+} составляет $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/(\text{В/см})$, что намного превышает величину аналогичного псевдодштарковского расщепления линий в спектрах рубина. Это обстоятельство свидетельствует об очень большом эффективном дипольном моменте возбужденных электронных состояний Ti^{3+} .

Список литературы

- [1] Moulton P. F. // Optics News. 1982. N 6. P. 9.
- [2] Севастьянов Б. К., Багдасаров Х. С., Федоров Е. А., Семенов В. Б., Циглер Е. Н., Чиркина К. П., Старостина Л. С., Чиркин А. П., Минаев А. А., Орехова В. П., Серегин В. Ф., Колеров А. Н. // ДАН СССР. 1985. Т. 282. № 6. С. 1357—1361.
- [3] Winnacker A., Shelby R. M., Masfarlane R. M. // Optics Letters. 1985. V. 10. N 7. P. 350—352.
- [4] Kaiser W., Sugano S., Wood D. L. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. N 11. P. 605—607.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
10 января 1990 г.

¹ В условиях наших опытов излучение N_2 лазера возбуждает ${}^2E(t) \rightarrow {}^2E(e)$ переходы менее эффективно, чем излучение Si лазера.

² Интересно отметить, что именно этому расстоянию соответствует энергия перехода в аномально интенсивной полосе поглощения $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ 230 нм, отождествляемой с переходами d -электрона в s -состояние [2].