

Спектральные и генерационные свойства нового лазерного кристалла $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

© В.Ф. Лебедев, И.Д. Рябов*, А.В. Гайстер**, А.С. Подставкин***, Е.В. Жариков**, А.В. Шестаков***

Научный центр волоконной оптики Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

* Геологический институт Российской академии наук, 119017 Москва, Россия

** Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*** Научно-производственный центр ЭЛС-94, Москва, Россия

E-mail: vfleb@fo.gpi.ru

Впервые в результате сравнительного анализа данных люминесцентной и ЭПР-спектроскопии широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} в кристалле форстерита приписывается центрам вида $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$, а при дополнительном легировании литием — ассоциатам вида $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$. На центрах $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$, отвечающих за широкополосную люминесценцию, впервые получена перестраиваемая лазерная генерация.

1. Известно, что в структуре форстерита ионы хрома в валентном состоянии Cr^{3+} , замещающая ионы Mg^{2+} в двух кристаллографических позициях $M1$ и $M2$ с разной симметрией, образуют изолированные центры $\text{Cr}^{3+}(M1)$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)$ [1] с различными спектрально-люминесцентными свойствами. Принято считать, что широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} в спектральном диапазоне 850–1000 nm как в кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, так и в кристаллах $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ принадлежит изолированным ионам хрома, замещающим магниевые позиции $M2$ с зеркальной симметрией [2,3].

В [4] установлено, что широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} в кристаллах форстерита с хромом, дополнительно легированных ионами лития $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, является суперпозицией двух полос $\lambda_{\text{max}} \sim 890$ и 950 nm (поляризация $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в установке $Pbnm$). Причем при достижении концентрации лития в кристалле, большей некоторой величины $C_{\text{Li}}^{\text{min}}$, интенсивность полосы люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \sim 890$ nm спадает до нуля.

Неизовалентное замещение ионов Mg^{2+} ионами Cr^{3+} требует образования в структуре форстерита точечных дефектов — зарядовых компенсаторов. Их роль в кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ выполняют отрицательно заряженные магниевые вакансии V_{Mg} . В то же время результаты компьютерного моделирования показывают, что ионы лития могут быть более эффективным зарядовым компенсатором. Поэтому в кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ следует ожидать образования дополнительных центров на основе ассоциатов $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$, а в кристаллах $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — на основе ассоциатов $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ [5].

2. Исследовалась серия кристаллов, легированных хромом, а также совместно хромом и литием. Концентрация хрома в расплаве составляла 0.06 ± 0.01 wt.%. Концентрация лития в расплаве менялась от 0.01 до 0.42 wt.%. Кристаллы выращивались методом

Чохральского в атмосфере особо чистого аргона ($\lg f_{\text{O}_2} \sim -4$). Для исследований лазерной генерации были выращены кристаллы с концентрацией хрома в расплаве $\sim 0.25 \pm 0.01$ wt.%.

Схема измерения поляризованных спектров люминесценции приведена в [4]. Структура и относительные концентрации различных центров Cr^{3+} определялись на основе данных ЭПР-спектроскопии по методике, подробно описанной в [6]. Для генерационных исследований в качестве накачки использовался работавший в режиме модуляции добротности одномодовый лазер на александрите ($\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$) с длиной волны генерации $\lambda_p = 750$ nm.

3. Широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} в кристаллах $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ поляризована преимущественно вдоль оси \mathbf{c} . При $C_{\text{Li}} = 0$ люминесценция ионов Cr^{3+} , поляризованная вдоль оси \mathbf{c} , имеет максимум при $\lambda \sim 890$ nm, вдоль оси \mathbf{b} — при $\lambda \sim 860$ nm, вдоль оси \mathbf{a} — при $\lambda \sim 850$ nm [7]. Из рис. 1, a, b видно, что при дополнительном легировании кристаллов $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ионами Li^+ исходные полосы люминесценции, поляризованной вдоль кристаллографических осей \mathbf{c} и \mathbf{b} с максимумами ~ 850 – 890 nm, быстро ослабевают и при достижении концентрации лития в расплаве более $C_{\text{Li}}^{\text{min}} = 0.05$ wt.% полностью исчезают. Им на смену приходят полосы с максимумами 750 nm ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) и 950 nm ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Следовательно, в кристалле форстерита присутствуют центры люминесценции Cr^{3+} , концентрация которых при определенном содержании ионов Li^+ снижается до нуля. Наиболее отчетливо исчезновение полосы исходного центра Cr^{3+} наблюдается при регистрации люминесценции образца, охлажденного до 77 K (рис. 1, c). В этом случае отсутствует сильное перекрытие полосы, принадлежащей исходному центру Cr^{3+} , и новой полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 750$ nm.

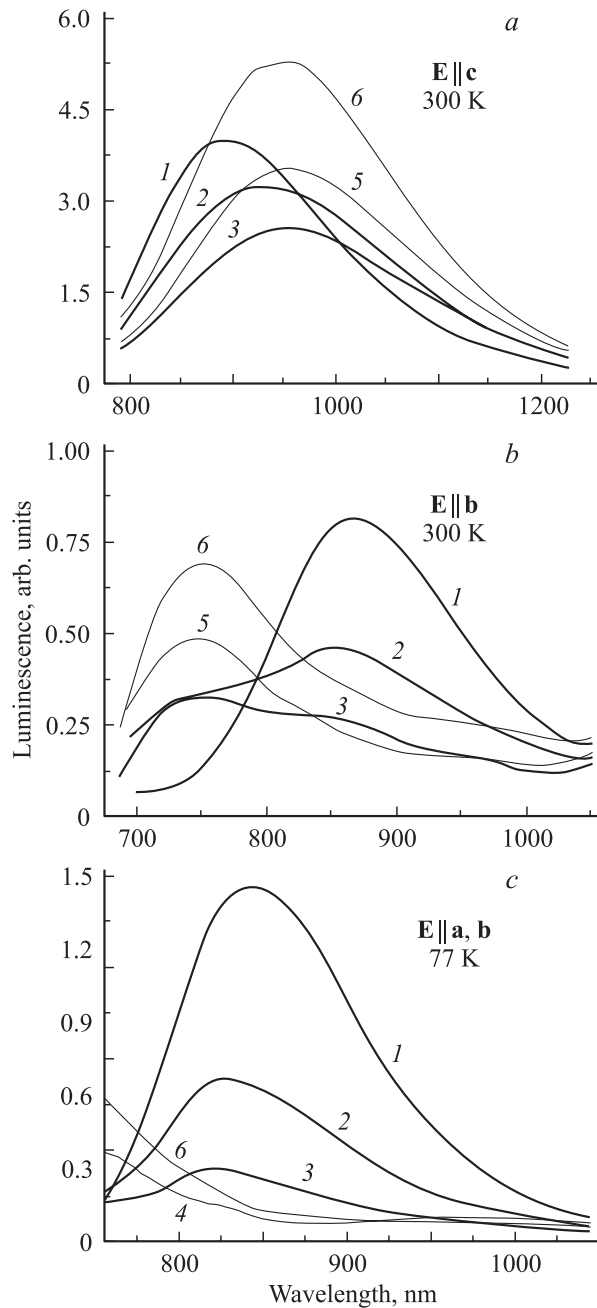


Рис. 1. Трансформация широкополосных спектров люминесценции ионов Cr^{3+} в форстерите в зависимости от содержания лития в расплаве (в wt.%): 1 — 0, 2 — 0.02, 3 — 0.03, 4 — 0.05, 5 — 0.10, 6 — 0.32.

В спектрах ЭПР исследуемой серии кристаллов выделены сигналы семи различных парамагнитных центров Cr^{3+} . Два из них — хорошо изученные изолированные ионы Cr^{3+} в структурно-неэквивалентных магниевых позициях $M1$ и $M2$ с локальной симметрией C_i и C_s [1]. Два других центра характерны только для кристаллов $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$. Сравнительный анализ угловых зависимостей линий ЭПР и параметров спин-гамильтониана рассматриваемых

центров и центров $\text{Cr}^{3+}(M1)$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)$ позволил предложить для них структуру $\text{Cr}^{3+}(M1)-\text{Li}^+(M2)$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)-\text{Li}^+(M1)$ [6]. Еще три центра присутствуют и в кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, и в кристаллах $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ [8]. При увеличении концентрации ионов Li^+ в расплаве концентрация этих трех центров быстро падает до нуля при $C_{\text{Li}} > 0.05$ wt.%.

Сравнительный анализ данных люминесцентной и ЭПР-спектроскопии показывает, что характер изменения интенсивности люминесценции в полосах с мак-

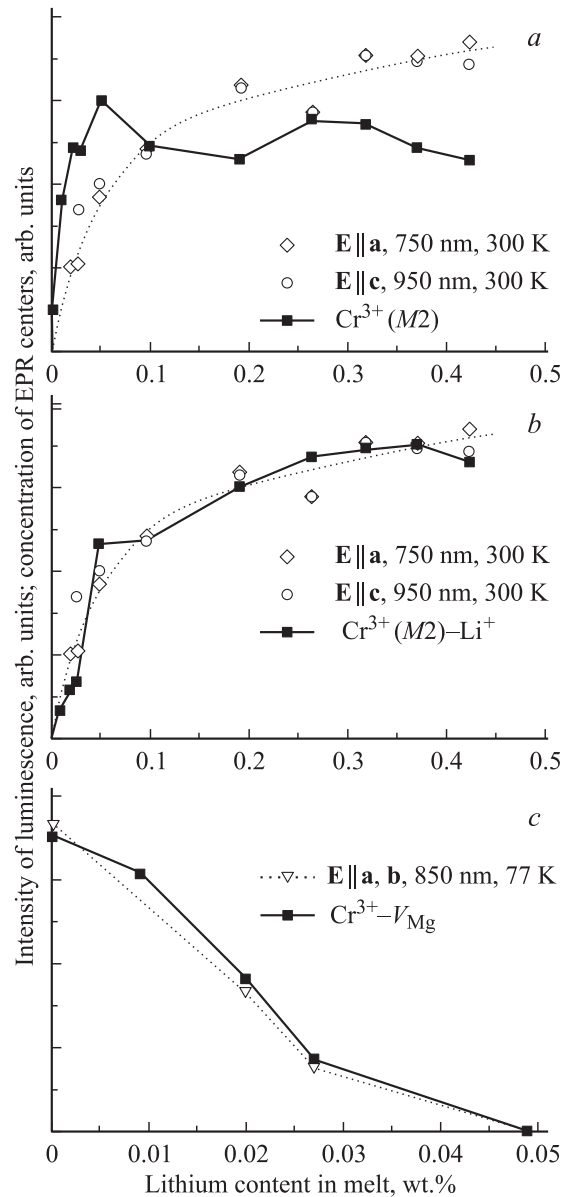


Рис. 2. Изменение интенсивности широких полос люминесценции Cr^{3+} (светлые символы) и концентрации ЭПР-центров Cr^{3+} различной структуры (темные символы) в кристаллах $\text{Cr}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ в зависимости от содержания лития в расплаве. Нормировочные множители для кривых определены из условия минимума суммы квадратов взаимных отклонений. Пунктир — аппроксимация нормированной зависимости интенсивности люминесценции от содержания лития в расплаве.

симулами 750 и 950 nm в зависимости от величины C_{Li} наилучшим образом коррелирует с динамикой изменения концентрации не изолированных центров Cr^{3+} (рис. 2, *a*), а хром-литиевых ассоциатов $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ (рис. 2, *b*). Более того, концентрация изолированных центров в исследуемом диапазоне изменения C_{Li} возрастает в ~ 5 раз, в то время как интенсивность люминесценции в ~ 1.3 раза [4]. Исчезающим с ростом C_{Li} исходным центрам люминесценции можно сопоставить один из обнаруженных хром-вакансионных центров (рис. 2, *c*).

Таким образом, приведенные на рис. 2 данные дают основание считать, что широкополосная люминесценция в диапазоне 900–950 nm в кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ обусловлена присутствием ассоциатов $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$, а в кристаллах $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — ассоциатов $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$. Вопреки устоявшемуся мнению изолированные центры $\text{Cr}^{3+}(M2)$ не оказывают существенного влияния на формирование спектра широкополосной люминесценции.

Прямое подтверждением результатов анализа спектральных свойств исследуемых кристаллов $\text{Cr}^{3+}, \text{Li}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ явились генерационные исследования. Поглощение в кристалле, соответствующее переходу ${}^4A_2-{}^4T_2$, на длине волны накачки составляло $\sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Излучение лазерной генерации с поляризацией $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, перестраиваемое по длине волны в диапазоне 1030–1180 nm, наблюдалось в трехзеркальном дисперсном резонаторе с плоскими зеркалами. Выходное зеркало имело коэффициент пропускания, плавно меняющийся от 1.4% на длине волны 1000 nm до 4% на длине волны 1200 nm. Более детальные данные об эффективности лазерной генерации и возможном диапазоне длин волн ее перестройки, в том числе и в условиях непрерывной генерации, будут получены при оптимизации свойств кристалла, резонатора и условий накачки.

4. В результате проведенных исследований установлено, что дополнительное легирование литием кристалла $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ изменяет механизм зарядовой компенсации. На основании сравнительного анализа этих данных широкополосная люминесценция при $C_{\text{Li}} = 0$ приписывается ассоциатам $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$, а при $C_{\text{Li}} > C_{\text{Li}}^{\text{min}} = 0.05 \text{ wt.}\%$ — ассоциатам $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$. На центрах $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$ в кристалле форстерита впервые получена перестраиваемая лазерная генерация.

Список литературы

- [1] H. Rager. Phys. Chem. Miner. **1**, 371 (1977).
- [2] R. Moncorge, G. Cormier, D.J. Simkin, J.A. Capobianco. IEEE J. Quant. Electron. **27**, 114 (1991).
- [3] A. Sugimoto, Y. Nobe, T. Yamazaki, Y. Yamaguchi, K. Yamagishi, Y. Segava, H. Takei. Phys. Chem. Miner. **24**, 333 (1997).
- [4] V.F. Lebedev, A.V. Gaister, S. Yu. Tenyakov, E.V. Zharikov. Proc. SPIE **5478**, 37 (2004).
- [5] В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, Н.И. Гулько, В.Г. Сенин, В.С. Урусов. Неорганические материалы **39**, 8, 985 (2003).

- [6] И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков. ФТТ **45**, 1, 51 (2003).
- [7] В.Ф. Лебедев, А.В. Гайстер, С.Ю. Теняков, Е.М. Дианов, Е.В. Жариков. Квантовая электроника. **33**, 3, 197 (2003).
- [8] I.D. Ryabov, A.V. Gaister, E.V. Zharikov. Modern Development of Magnetic Resonance. Abstracts of the Int. Conf. Kazan (2004). P. 157.