

УДК 533.361

ПРОЯВЛЕНИЕ ПЕРЕХОДА ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ В СПЕКТРЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА Mn^{4+} В ГАДОЛИНИЙ-ГАЛЛИЕВОМ ГРАНАТЕ

С. В. Булярский¹, В. С. Горелик, А. М. Зюзин¹, В. В. Приходько¹

Впервые обнаружен переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в спектре люминесценции ГГГ: Mn^{4+} . Анализируются условия наблюдения перехода. Предлагается простая кинетическая модель, описывающая зависимость спектра люминесценции от температуры и мощности накачки, на основе которой рассчитываются величины скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации с термов 4T_2 и 2E .

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 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$), 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, различной для разных гранатов [1, 3].

Ион Mn^{4+} менее изучен. Электронная структура последней открытой оболочки иона Mn^{4+} такая же, как и у иона Cr^{3+} , что предполагает схожесть их оптических свойств. Однако спектры люминесценции и поглощения иона марганца обнаруживают ряд особенностей. Одна из таких особенностей обусловлена большим значением параметра

¹Ульяновский государственный университет.

кристаллического поля иона Mn^{4+} в кристаллах со структурой граната [4]. Так, в гадолиний-галлиевом гранате (ГГГ) для Mn^{4+} $Dq = 1960 \text{ см}^{-1}$, в то время, как для иона Cr^{3+} в этом материале $Dq = 1585 \text{ см}^{-1}$ [5]. В соответствии с диаграммой Танабе-Сугано [3], следствием этого является доминирование в спектрах люминесценции Mn^{4+} перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и практически полное отсутствие перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, являющегося характерным для хрома в данном материале [2]. Тем не менее, в настоящей работе мы показываем, что при определенных условиях, а именно при температурах выше 300 К и больших интенсивностях накачки, в спектрах люминесценции ГГГ: Mn^{4+} наблюдается широкая полоса, которую мы относим к переходу ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

Образцы кристаллов ГГГ представляли собой пластинки толщиной 0.5 мм с ориентацией поверхности (111). Примесь марганца входила в состав соединения в концентрации менее 0.01 ат.%, что позволило исключить из рассмотрения комплексобразование.

Спектры люминесценции измерялись на спектрометрах СДЛ-2 и ДФС-24. Для возбуждения люминесценции использовались непрерывный лазер на $YAG:Nd$ с длиной волны излучения $\lambda = 532 \text{ нм}$ и мощностью 200 мВт и непрерывно-периодический лазер на парах меди с $\lambda = 510.6 \text{ нм}$, пиковой мощностью $P = 1 \text{ кВт}$, частотой следования импульсов $f = 8 \text{ кГц}$ и длительностью импульса $\tau = 20 \text{ нс}$. Длины волн излучения используемых лазеров попадают в полосу поглощения иона Mn^{4+} в ГГГ, соответствующую переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ [4].

На рис. 1а приведен спектр люминесценции ГГГ: Mn^{4+} , полученный при умеренной накачке ($\sim 1 \text{ Вт/см}^2$) при комнатной температуре. В спектре проявляется переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, состоящий из R-линии на длине волны 663.5 нм и сложной структуры в области более длинных волн, обусловленной вибронными переходами [5].

При больших интенсивностях лазерной накачки ($> 10 \text{ кВт/см}^2$) при комнатной температуре в спектрах проявляется новый максимум на длине волны 714 нм. В работе [5], где было проведено селективное возбуждение перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, этот пик не наблюдался, поэтому, проводя аналогию со спектром трехвалентного иона хрома, мы заключаем, что этот пик принадлежит переходу ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. На рис. 1б показан спектр люминесценции ГГГ: Mn^{4+} , измеренный при максимально достигнутой нами мощности накачки $\sim 10^7 \text{ Вт/см}^2$. Как видно из рисунка, при таких мощностях интенсивности обоих переходов становятся соизмеримыми. Спектр перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ представляет собой широкую, слегка волнистую структуру со слабыми эквидистантными пиками. Максимум на длине волны 694 нм мы относим к бесфононной линии этого перехода.

Дальнейшие исследования показали, что перераспределение интенсивностей двух

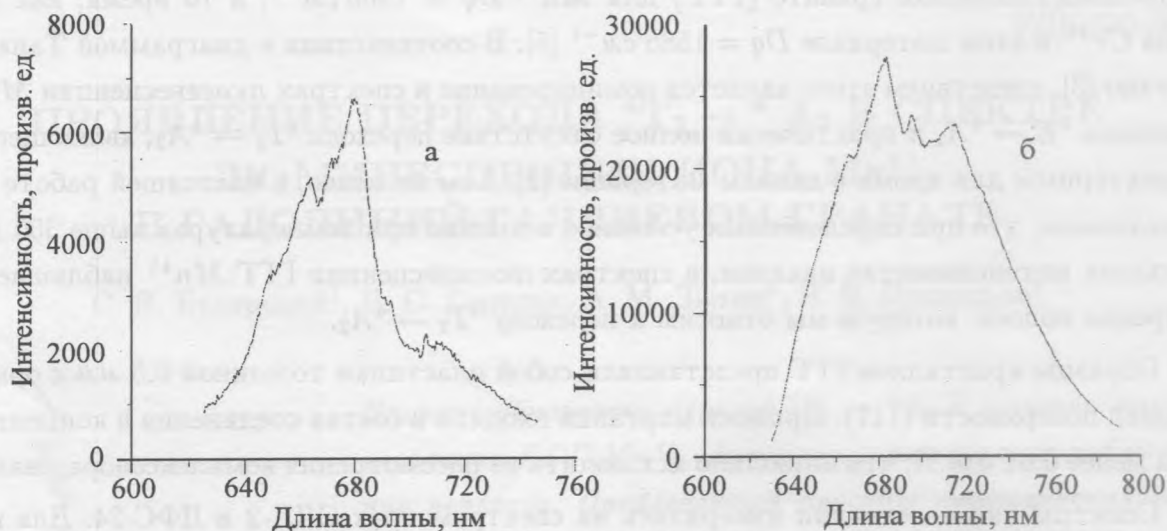


Рис. 1. Спектр люминесценции ГГГ: Mn^{4+} , измеренный при комнатной температуре при плотности мощности накачки (а) 1 Вт/см^2 и (б) 10^7 Вт/см^2 .

переходов становится возможным благодаря двум процессам. Во-первых, в месте фокусировки лазерного луча происходит локальный разогрев образца, что при различных температурных зависимостях наблюдаемых переходов может привести к перераспределению их интенсивностей. На рис. 2 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]. Видно, что все три зависимости в области температур, близких к комнатной, становятся очень резкими, хотя и не идентичными. Это объясняет тот факт, что при малейшем нагреве образца лазерным лучом соотношение между интенсивностями переходов меняется.

Во-вторых, при увеличении мощности накачки усилению перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ способствует то обстоятельство, что терм 2E является долгоживущим ($\tau = 1.2 \text{ мс}$ при $T = 77 \text{ К}$ [5]). В результате этого безызлучательный переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$ насыщается и более интенсивно начинают идти переходы с терма 4T_2 непосредственно на основной терм.

Для описания рассматриваемых процессов была составлена система кинетических уравнений

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -(r_{ea} + c_{ea})n_e + c_{te}n_t,$$

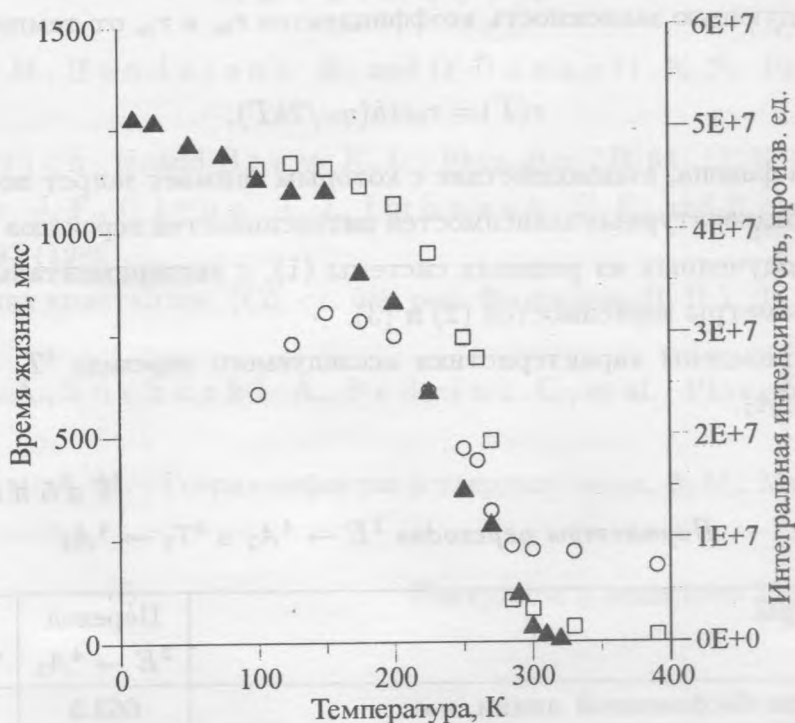


Рис. 2. Температурные зависимости интегральных интенсивностей переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (квадраты), ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (кружки) и времени жизни на уровне 2E [3] (треугольники).

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = -(r_{ta} + c_{ta} + c_{te})n_t + e_{at}n_a, \quad (1)$$

$$n_a + n_e + n_t = 3N,$$

где n_a, n_e, n_t – концентрации электронов на уровнях ${}^4A_2, {}^2E$ и 4T_2 , соответственно; N – концентрация ионов марганца; c_{ea}, c_{ta}, c_{te} – коэффициенты захвата для безызлучательных переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2, {}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$, соответственно; r_{ea} и r_{ta} – соответствующие коэффициенты для излучательных переходов; e_{at} – скорость эмиссии электронов с основного уровня на уровень 4T_2 , пропорциональная интенсивности накачки. N является нормирующим параметром и его абсолютное значение не играет роли в расчетах.

Мы полагаем, что коэффициенты захвата c_{te}, c_{ea} и c_{ta} имеют термоактивационную температурную зависимость

$$c(T) = c_0 \exp(-E_a/kT). \quad (2)$$

Кроме того, поскольку переходы ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ запрещены по четности, мы используем следующую зависимость коэффициентов r_{ea} и r_{ta} от температуры [6]:

$$r(T) = r_0 \text{cth}(\eta\omega/2kT), \quad (3)$$

где ω – частота фонона, взаимодействие с которым снимает запрет по четности.

Сравнение температурных зависимостей интенсивностей переходов и времени жизни на терме 2E , полученных из решения системы (1), с экспериментальными позволило определить параметры зависимостей (2) и (3).

В табл. 1 приведены характеристики исследуемого перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, а также перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$.

Т а б л и ц а 1
Параметры переходов ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$

Параметры	Переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$	Переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$
Положение бесфононной линии, нм	663.5	694
Амплитуда безызлучательного перехода c_0 , c^{-1}	$0.9 \cdot 10^{13}$	$0.7 \cdot 10^4$
Амплитуда излучательного перехода r_0 , c^{-1}	$0.79 \cdot 10^3$	$0.4 \cdot 10^5$
Энергия термической активации перехода E_a , эВ	0.53	0.07
Частота фонона ω , $см^{-1}$	210	210

Безызлучательный захват электрона с терма 4T_2 может идти как на терм 2E , так и на терм 4A_2 . При решении системы (1) выяснилось, что определяющим оказывается первый процесс, поэтому в третьей колонке табл. 1 указано значение энергии термической активации для перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$, а не ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Такое малое значение энергии активации свидетельствует о близости минимумов потенциальных поверхностей термов 4T_2 и 2E и существовании туннелирования между ними [1].

Значение частоты фонона, способствующего переходу ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, рассчитанное по температурной зависимости интенсивности перехода, совпадает с расстоянием между соседними эквидистантными максимумами в волнистой структуре этого перехода, что служит подтверждением адекватности выбранной модели.

Таким образом, в работе впервые наблюдался оптический переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ГГГ: Mn^{4+} . Проанализированы причины появления этого перехода и рассчитаны параметры излучательной и безызлучательной рекомбинации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yamaga M., Henderson B., and O'Donnell K. P. Phys. Rev., **B 46**, 3273 (1992).
- [2] Hoemmerich U. and Bray K. L. Phys. Rev., **B 51**, 12133 (1995).
- [3] Donegan J. F., Glynn T. J., Imbusch C. F., and Remicka J. P. Lumin., **36**, 93 (1986).
- [4] Спектроскопия кристаллов. (Сб. ст. под ред. Феофилова П. П.), Л., Наука, 1973, с. 22.
- [5] Brenier A., Suchocki A., Pedrini C., et al. Phys. Rev., **B 46**, 3219 (1992).
- [6] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах, **2**, М., Мир, 1978, с. 330.

Поступила в редакцию 26 апреля 2000 г.