

УДК 535.37

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ МОНТИЧЕЛЛИТА, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ

К. А. Субботин, Е. В. Жариков, В. А. Смирнов, И. А. Щербаков

Впервые выращены монокристаллы монтичеллита, легированного хромом, $\text{CaMgSiO}_4:\text{Cr}$. Получены спектры поглощения и люминесценции кристаллов. Время затухания люминесценции ионов Cr^{4+} составляет 5,2 мкс, что значительно превышает аналогичный показатель для иттрий-алюминиевого граната и форстерита.

В последние несколько лет активно исследуются лазерные свойства ионов четырехвалентного хрома (Cr^{4+}) в ближней инфракрасной области. На кристаллах иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) [1] и форстерита [2], легированных этими ионами, была получена перестраиваемая генерация в диапазонах 1,31 – 1,59 мкм и 1,15 – 1,35 мкм соответственно. Однако даже в этих материалах квантовый выход люминесценции весьма невысок, и времена жизни возбужденного состояния 3T_2 иона Cr^{4+} составляют здесь лишь 4 и 2,7 мкс соответственно [1, 2]. Причиной этого является высокая вероятность безызлучательной многофононной релаксации.

Монтичеллит CaMgSiO_4 уже несколько лет рассматривается как перспективная лазерная матрица для ионов Cr^{4+} [3, 4]. Однако ввиду значительных термодинамических трудностей до последнего времени вырастить монтичеллит в виде монокристаллов не удавалось. Поэтому исследования данного материала ограничивались изучением люминесцентных характеристик порошкообразных образцов, которые, к тому же, могли содержать побочные спектроскопически активные фазы (в частности – форстерит).

Монтичеллит изоструктурен форстериту (пространственная группа – $Pbnm$) и имеет несколько большие по сравнению с форстеритом параметры элементарной ячейки:

$a = 4,815 \text{ \AA}$, $b = 11,08 \text{ \AA}$, $c = 6,37 \text{ \AA}$ [5]. В его структуре имеется три типа катионных позиций: тетраэдрические позиции с локальной симметрией C_s (обозначения – по Шенфлису), которые занимают ионы кремния, и два типа октаэдрических позиций: центрально-симметричные C_i , занимаемые ионами магния, и более крупные, зеркально-симметричные октаэдры C_s , занимаемые ионами кальция [6].

При легировании монтichelлита хромом по аналогии с форстеритом следует ожидать образования ионов Cr^{3+} в октаэдрических позициях [7] и небольшого количества ионов Cr^{4+} в тетраэдрических позициях [8].

Монокристаллы монтichelлита выращивались из расплава методом бестигельной вертикальной зонной плавки с оптическим нагревом на установке УРН-2-3П. Атмосфера роста – воздух, что благоприятствует образованию ионов Cr^{4+} . Оксид хрома добавлялся в шихту в количестве 0,2 мол. %.

В результате ростовых экспериментов были получены монокристаллы монтichelлита, активированные хромом, с диаметром 5 – 6 мм и длиной 10 мм и более. С помощью рентгеноспектрального микроанализа было установлено наличие включений незначительных количеств побочных фаз периклаза MgO и волластонита $CaSiO_3$. Включений форстерита обнаружено не было.

На рис. 1 приведен спектр поглощения монтichelлита, легированного хромом. В видимой области видны широкие интенсивные полосы поглощения ионов Cr^{4+} с максимумами вблизи 585, 690 и 750 нм. Они соответствуют переходу с основного состояния 3A_2 на триплет 3T_1 , расщепленный низкосимметричным локальным кристаллическим полем кремний-кислородного тетраэдра на три орбитальных составляющих.

В ближней ИК-области видны широкие малоинтенсивные полосы, соответствующие переходу $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$. Для иона Cr^{4+} (электронная конфигурация d^2), находящегося в локальном кристаллическом поле идеального тетраэдра (симметрия T_d), данный переход в электродипольном приближении запрещен, и лишь при понижении симметрии поля до C_s этот запрет частично снимается.

Полосы поглощения Cr^{4+} в монтichelлите немного уширены и смещены в длинноволновую область по сравнению с аналогичными полосами поглощения в форстерите. При этом для разных полос смещение различно. Это связано с тем, что изменение параметров элементарной ячейки, а следовательно, и межионных расстояний $Cr - O$ различно по разным кристаллографическим направлениям, что приводит к некоторому искажению силы и симметрии кристаллического поля. Поэтому расщепление энергетических уровней Cr^{4+} в этих кристаллах происходит по несколько различным схемам.

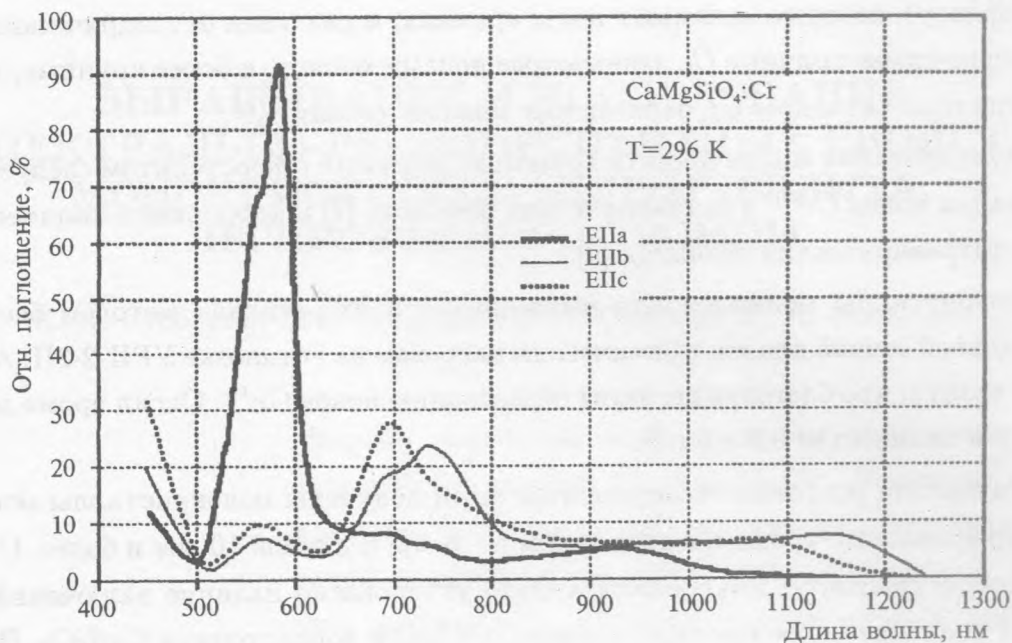


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов монтичеллита, активированного ионами хрома.

В спектре поглощения форстерита присутствуют также полосы, приписываемые иону Cr^{3+} в октаэдрических позициях [9], в частности – полоса с максимумом в районе 470 нм. В спектре поглощения монтичеллита аналогичной полосы не наблюдается. Наиболее вероятной причиной этого, как нам представляется, является преимущественное вхождение ионов Cr^{3+} по стерическим соображениям в не слишком крупные октаэдрические позиции C_i . Как известно, наличие центра симметрии в локальном кристаллическом поле существенно снижает силу осциллятора поглощения (и люминесценции) переходных ионов.

Монтичеллит, легированный хромом, возбуждаемый как основной (1,064 мкм), так и второй (532 нм) гармониками неодимового лазера, демонстрирует интенсивную люминесценцию в ближней ИК области. Эта люминесценция обусловлена излучательным переходом ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ ионов Cr^{4+} . Спектр люминесценции (рис. 2) представляет собой широкую полосу в диапазоне от 1100 до 1400 нм с максимумом в районе 1200 нм и полушириной 200 нм. Подобно полосам поглощения, она несколько уширена и примерно на 30 нм смещена в длинноволновую область по сравнению с полосой люминесценции

легированного хромом форстерита (см. [2, 9]).

Дополнительное уширение полос поглощения и люминесценции в монтичеллите по сравнению с форстеритом носит, по-видимому, неоднородный характер, что связано с некоторым нарушением упорядоченности распределения кальция и магния по октаэдрическим позициям: часть ионов магния находится в позициях C_s . При этом образуются локальные искажения кристаллической решетки.

Петришевич с сотрудниками [4], исследуя спектр люминесценции поликристаллического образца монтичеллита, легированного хромом, при различных температурах, обнаружили, что тонкая структура в этом спектре не проявляется даже при температуре жидкого азота, в отличие от спектров люминесценции форстерита и его германатного аналога Mg_2GeO_4 . Это является серьезным аргументом в пользу предположения о неоднородном характере дополнительного уширения полос люминесценции (и поглощения) монтичеллита.

В спектре люминесценции форстерита имеется также полоса в районе 900 – 1000 нм, приписываемая иону Cr^{3+} в октаэдрической позиции C_s [4, 9]. Петришевич с сотрудниками [4] наблюдали аналогичную полосу и на поликристаллическом образце монтичеллита при возбуждении излучением с длиной волны 625 нм, в то время как Поллоку [3] при возбуждении излучением с длиной волны 514 нм эту полосу люминесценции зафиксировать не удалось. Мы при накачке наших кристаллов излучением второй гармоники неодимового лазера (532 нм) этой полосы также не обнаружили.

Возможно, полоса люминесценции в районе 1 мкм, зафиксированная в [4], принадлежит не монтичеллиту, а примеси форстеритной фазы, вероятно, присутствовавшей в поликристаллических образцах, на которых производилась съемка. Серьезным аргументом в пользу этого служит тот факт, что полосы, принадлежащие Cr^{3+} , приведенные в [4] на спектрах люминесценции монокристаллов форстерита и керамических образцов монтичеллита, имеют практически одинаковые полуширины и положения максимумов. В то же время, размеры и степень искажения октаэдрических C_s -позиций у форстерита и монтичеллита весьма заметно различаются, что должно приводить к значительным изменениям симметрии и силы кристаллического поля спектроскопически-активных ионов Cr^{3+} , а следовательно – к заметным различиям формы и положения соответствующих полос люминесценции.

Из анализа кинетики затухания люминесценции при комнатной температуре (рис. 2, врезка) получено время распада возбужденного уровня 3T_2 ионов Cr^{4+} , равное 5,2 мкс, почти вдвое превышающее значение для форстерита. Столь заметное увеличение

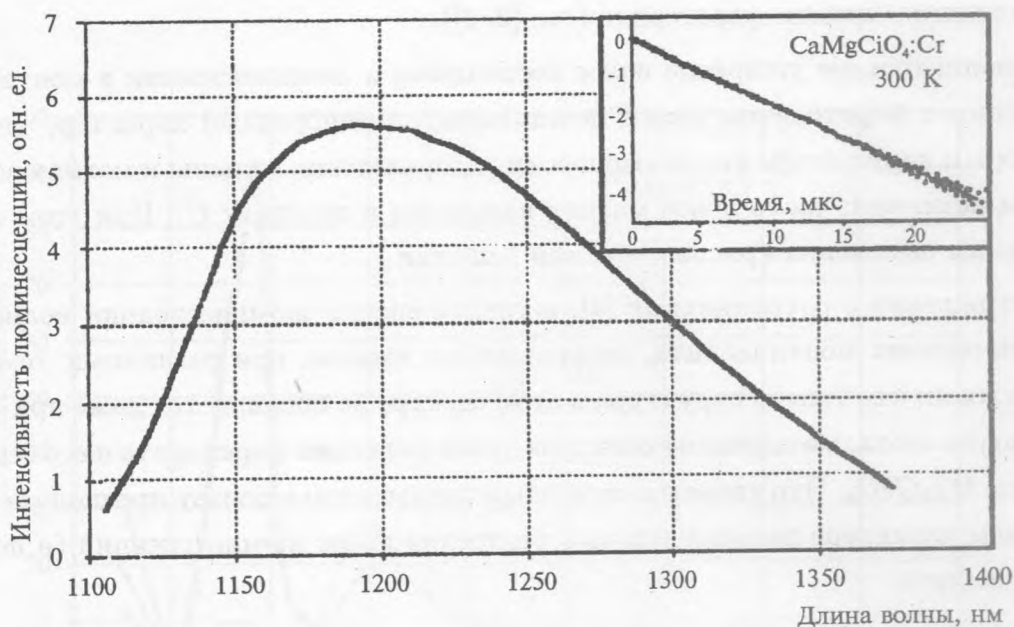


Рис. 2. Спектр и кинетика затухания люминесценции монтичеллита, активированного хромом.

времени жизни возбужденного состояния свидетельствует, очевидно, об уменьшении вероятности безызлучательной многофононной релаксации.

Это может быть связано с тем, что у монтичеллита по сравнению с форстеритом половина относительно легких ионов магния замещена более тяжелыми ионами кальция, вследствие чего фоннный спектр монтичеллита является менее протяженным, чем у форстерита. При этом безызлучательная релаксация затрудняется, так как для каждого акта релаксации здесь необходимо участие большего количества фононов.

Очевидно, что уменьшение вероятности безызлучательной многофононной релаксации (при постоянной вероятности излучательного перехода) должно привести к увеличению квантового выхода люминесценции.

В заключение сформулируем основные результаты работы.

1. Впервые выращены монокристаллы монтичеллита, легированные хромом, которые демонстрируют интенсивную широкополосную люминесценцию иона Cr^{4+} с максимумом в районе 1,2 мкм.

2. Время распада возбужденного уровня 3T_2 иона Cr^{4+} в монтичеллите составляет при комнатной температуре 5,2 мкс против 2,7 мкс в форстерите и 4 мкс – в ИАГе. Это может свидетельствовать о том, что квантовый выход люминесценции здесь заметно

выше, чем в указанных материалах.

Мы ожидаем, что усовершенствование технологии выращивания позволит получить монокристаллы монтичеллита с хромом лазерного качества и создать новый перестраиваемый лазер ближнего ИК диапазона на ионах Cr^{4+} с более высоким КПД и более низким порогом генерации.

Авторы выражают благодарность С. В. Лаврищеву за проведение рентгеноспектрального микроанализа образцов монтичеллита.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты NN 96-02-17561 и 96-02-17653), а также Швейцарского национального научного фонда (SNSF, project N 7SUPJ048512).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Angert N. B., Borodin N. I., Garmash V. I., et al. *Sov. J. Quant. Electron.*, **18**, 73 (1988).
- [2] Petricevich V., Gayen S. K., Alfano R. R. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1040 (1988).
- [3] Pollock C. R., Barber D. B., Mass J. L., Markgraf S. *IEEE Journ. of Selected Topics in Quant. Elect.*, **1**, N 1, 62 (1995).
- [4] Petricevich V., Seas A., Alfano R. R. *Cr:Mg₂GeO₄ and Cr:CaMgSiO₄: New Potential Tunable Solid-State Laser Crystals*, Technical Digest of the Meeting "Advanced Solid State Lasers", Optical Society of America, New Orleans, LU, paper ATuE1, 1993.
- [5] Фекличев В. Г. *Диагностические константы минералов*. М., Недра, 1989.
- [6] Lager G. A., Meagher E. P. *Amer. Mineral.*, **63**, 365 (1978).
- [7] Rager H. *Phys. and Chem. Minerals*, **1**, 371 (1977).
- [8] Petricevich V., Gayen S. K., Alfano R. R. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, N 26, 2590 (1988).
- [9] Yamaguchi Y., Yamagishi K., Sugimoto A., Nobe N. *The Optical Properties and Crystal Growth Atmosphere of Forsterite*, Technical Digest of the Meeting "Advanced Solid State Lasers", Optical Society of America, Hilton Head, S. C., paper MB4, 1991.