

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ LiF  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Т. Т. Басиев, Ю. К. Воронько, Е. О. Кирпиченкова,  
С. Б. Милов, В. В. Осико

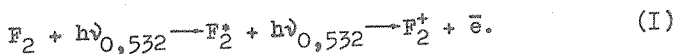
УДК 541.143:621.375.826 + 535.683

Исследованы процессы взаимопревращений в коллективе  $F_2$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2^-$  центров окраски в кристаллах LiF под действием излучения гармоник неодимового лазера. Понимание механизмов и умение управлять ходом этих процессов позволяет оптимизировать активные элементы на основе  $F_2$ ,  $F_2^+$  и  $F_2^-$  центров.

В работах /1 - 3/ сообщалось о создании эффективного лазера на  $F_2^+$  центрах окраски в кристаллах LiF с высокой фото- и термостойкостью активного элемента, в котором излучение накачки служило как для создания, так и для возбуждения генерирующих  $F_2^+$  центров. Парные агрегатные центры в других зарядовых состояниях  $F_2$  и  $F_2^-$  также могут быть использованы для получения эффективной генерации /1,4 - 6/, однако они обладают рядом специфических особенностей. Совершенствование лазеров такого типа требует более детального изучения процессов взаимных превращений агрегатных  $F_2$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2^-$  центров окраски в кристаллах LiF, происходящих под действием мощного монохроматического излучения накачки.

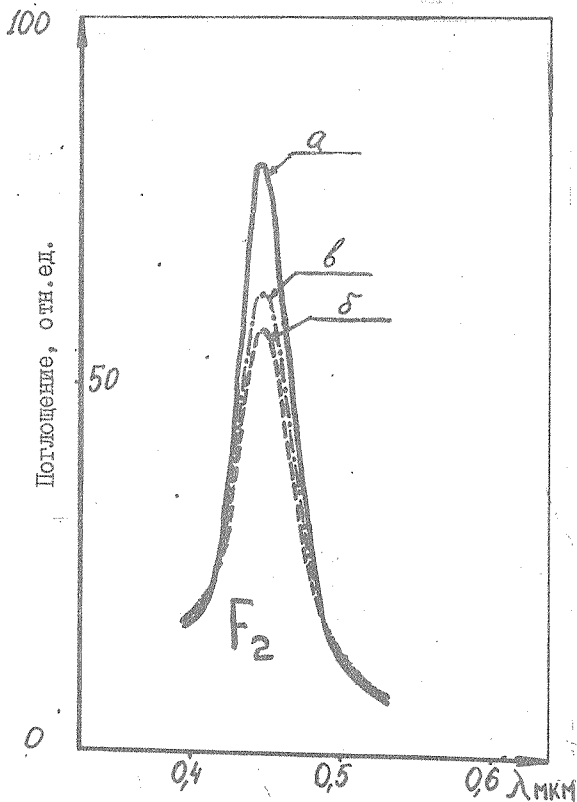
Исследования проводились нами на кристаллах LiF, выращенных в вакууме по методу Киропулоса и облученных  $\gamma$ -лучами дозой  $10^7$  Р от источника  $^{60}\text{Co}$ . После облучения кристаллов ультрафиолетовым светом они содержали в основном термически стабильные агрегатные  $F_2$  центры окраски с концентрацией около  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Взаимопревращения центров исследовались путем

измерения спектров поглощения (на спектрофотометре ФФ-8) кристаллов после воздействия на них лазерного излучения. Для удобства наблюдения наиболее интенсивной полосы поглощения  $F_2$  центров окраски были выбраны кристаллы толщиной 1 мм, а для наблюдения менее интенсивных полос  $F_2^+$  и  $F_2^-$  центров исследовались образцы толщиной 38 мм. Спектры поглощения исходных кристаллов (толщины  $d_1$  и  $d_2$ ) представлены соответственно на рис. 1 и 2 (кривые а). Из рисунков видно, что наблюдается лишь полоса нейтральных  $F_2$  центров окраски с коэффициентом поглощения в максимуме полосы ( $\lambda_m = 450$  нм)  $15 \text{ см}^{-1}$ . На эти кристаллы, помещенные торцами вплотную друг к другу на расстоянии 180 мм от линзы с фокусом 220 мм, воздействовали излучением второй гармоники неодимового лазера. Падающее излучение имело параметры:  $\lambda = 0,532$  мкм,  $t = 15$  нс,  $P = 0,25$  МВт,  $f = 25$  Гц. Спектр поглощения активной области тонкого кристалла рис. 1 (кривая б), снятый после такого воздействия, свидетельствует о том, что концентрация  $F_2$  центров упала почти вдвое ( $\alpha = 8 \text{ см}^{-1}$ ) <sup>\*</sup>. Как было показано нами в /2/, это уменьшение концентрации нейтральных центров под действием мощного излучения с  $\lambda = 0,532$  мкм объясняется их двухступенчатой фотоионизацией с образованием  $F_2^+$  центров окраски. Механизм подобного процесса можно представить в виде следующей схемы



Полоса поглощения появившихся в активной области кристалла  $F_2^+$  центров ( $\lambda_m = 0,645$  мкм) отчетливо видна на рис. 2 (кривая б,  $d_2 = 38$  мм). На рис. 2 (кривая б) также хорошо видна

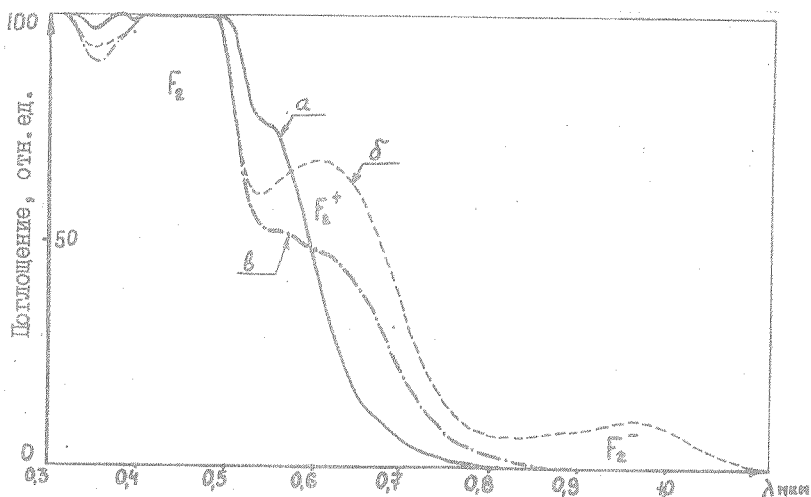
<sup>\*</sup>) Следует отметить, что эти и последующие измерения спектров и оптических плотностей центров окраски представляют собой усредненные характеристики в пределах разумного для двухлучевого спектрофотометра окна диафрагмы  $\phi 3$  мм. В то же время селективные фотовоздействия на центры окраски осуществлялись набором множества каналов существенно меньшего диаметра  $\phi < 0,5$  мм. Это делает наши результаты качественными и не позволяет говорить о реальном балансе концентраций различных центров.



Р и с. 1. Спектры поглощения активной области кристалла LiF, толщиной 1 мм: исходный кристалл (а), после воздействия излучения 0,53 мкм (б), после воздействия излучения 0,354 мкм (в)

полоса с  $\lambda_{\text{ин}} = 0,96$  мкм, за которую, как известно, ответственны  $F_2^-$  центры окраски. Образование в активной области кристалла (подвергнутой облучению  $\lambda = 0,53$  мкм) отрицательно заряженных  $F_2^-$  центров можно объяснить локализацией свободных электронов, появившихся при фотоионизации части  $F_2$  центров (см. схему 1), на оставшихся неонизованными нейтральных  $F_2$  центрах:



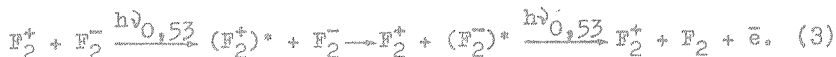


Р и с. 2. Спектры поглощения активной области кристалла LiF толщиной 38 мм: исходный кристалл (а), после воздействия излучения 0,53 мкм (б), после воздействия излучения 0,354 мкм (в)

Выход этого процесса существенным образом зависит от наличия в кристалле посторонних примесей, являющихся наряду с  $F_2^-$  и  $F_2^+$  центрами захвата электронов. С увеличением концентрации таких примесей, например, ионов гидроксильной группы или ионов двухвалентного металла в исходном LiF, процесс образования  $F_2^-$  центров окраски путем захвата электронов нейтральными центрами становится менее эффективным.

Измерения показали, что при малых плотностях мощности накачки 0,53 мкм концентрации положительных и отрицательных ионизированных центров оказываются одного порядка. С ростом мощности накачки концентрация  $F_2^+$  центров резко растет, концентрация  $F_2^-$  центров заметно уменьшается. Это, по-видимому, связано с появлением нового канала их распада. По аналогии с [8] можно предположить, что распад  $F_2^-$  центров обусловлен их двухступенчатой фотоионизацией. Однако, возбуждение  $F_2^-$  центров осуществляется не прямым поглощением излучения накачки (в [8]  $\lambda = 1,064$  мкм), а путем излучательного или безизлучательного переноса энергии от возбужденных излучением с  $\lambda = 0,53$  мкм

$F_2^+$  центров к невозбужденным  $F_2^-$  центрам. Второй квант излучения накачки (0,53 мкм), так же как и в схеме /8/, переводит электрон возбужденного  $F_2^-$  центра в зону проводимости. Схему подобного процесса можно представить в виде



Отсюда видно, что мощное излучение накачки приводит не только к созданию отрицательно заряженных центров окраски  $F_2^-$  по схемам (1) и (2), но и к их распаду на исходный  $F_2$  центр и электрон. Существование во всех кристаллах "паразитных" каналов захвата свободных электронов (например, на остаточных примесях) приводит к постепенному подавлению канала образования  $F_2^-$  центров.

Обратимся снова к схеме (3). Здесь мы пока не рассматривали процесс прямой рекомбинации  $F_2^+$  центров с образованием нейтральных  $F_2$  центров. Однако обнаружение и исследование такого процесса могло бы иметь важное практическое значение для регенерации активных, но термически нестабильных областей лазерных кристаллов с  $F_2^+$  центрами в исходное стабильное состояние (с  $F_2$  центрами). Это также важно для увеличения фотостойкости лазеров на  $F_2$  центрах окраски.

Анализ двухступенчатого механизма фотоионизации  $F_2^-$  центров окраски показывает, что глубина залегания основного уровня данного центра относительно дна зоны проводимости (E) не превышает суммарной энергии двух квантов  $h\nu_1(0,53) + h\nu_2(1,06) = h\nu_3(0,354)$ , однако больше энергии одного кванта  $h\nu_1(0,53)$ , т.е.  $h\nu_1 < E < h\nu_3$ . Проведенные нами эксперименты по прямому фотообесцвечиванию центров дают граничную энергию кванта около  $h\nu_4(0,38 \text{ мкм})$ . Эти данные привели нас к мысли использовать для фоторедукции  $F_2^+$  центров в  $F_2$  центры свободные электроны, образовавшиеся путем одноступенчатой фотоионизации  $F_2^-$  центров окраски под действием лазерного излучения с  $\lambda = 0,354 \text{ мкм}$ . На рис. 1 и 2 (кривые в) представлены спектры поглощения активных областей кристаллов после воздействия на них излучением третьей гармоники неодимового лазера с параметрами излучения:  $\lambda = 0,354 \text{ мкм}$ ,  $t = 15 \text{ нс}$ ,  $P = 0,025 \text{ МВт}$ ,  $f = 25 \text{ Гц}$ . Исчезновение

полосы с  $\lambda_m = 0,96$  мкм на рис.2 (кривая в) объясняется распадом  $F_2^{--}$  центров в результате прямой фотоионизации одного из трех локализованных на них электронов, что сопровождается образованием нейтральных  $F_2$  центров:



Часть свободных электронов будет захватываться  $F_2^+$  центрами по схеме:



также приводя к образованию нейтральных  $F_2$  центров. Это можно наблюдать на рис.2 и I (кривые в) на которых интенсивность полосы поглощения  $F_2^+$  центра с  $\lambda_m = 0,645$  мкм падает, а интенсивность полосы  $F_2$  центра с  $\lambda_m = 0,45$  мкм растет. Из схем (4) и (5) видно, что предельный выход фотовосстановления  $F_2$  центров может быть достаточно высок: два центра на один квант возбуждения. Неполное восстановление концентрации нейтральных  $F_2$  центров, по-видимому, объясняется наличием в исходном кристалле посторонних примесей, приводящих к появлению других центров захвата электронов, конкурирующих с  $F_2$  и  $F_2^+$  центрами и не ионизирующихся излучением с  $\lambda = 0,354$  мкм.

Знание механизмов взаимопревращений центров окраски имеет большое значение для анализа и оптимизации работы лазеров на их основе. Так, для эффективной работы лазера на  $F_2^+$  центрах нужно, чтобы исходный материал содержал некоторое количество посторонних примесей (например, ионов двухвалентного металла), конкурирующих с  $F_2$  центрами в захвате свободных электронов и снижающих паразитное поглощение  $F_2^{--}$  центров. Управляя процессами превращений в коллективе  $F_2, F_2^+, F_2^{--}$  центров в LiF, можно повысить фотостойчивость активных элементов лазера на  $F_2$  центрах к излучению накачки. С точки зрения эффективной работы этого лазера наиболее предпочтительным является применение кристаллов LiF с малым содержанием примесей. Увеличить фотостабильность лазера на LiF: $F_2$  можно при использовании комбинированного светового возбуждения с  $\lambda_1$ , соответствующей накачке  $F_2$  центров и с  $\lambda_2$ , стимулирующей

превращение  $F_2^{\text{---}}$  и  $F_2^+$  центров в  $F_2$  центры. В качестве излучения с длиной волны  $\lambda_2$  могут выступать либо третья ( $\lambda = 0,354$  мкм), либо первая гармоники ( $\lambda = 1,064$  мкм) неодимового лазера. Однако, как мы показали в этой работе, того же эффекта можно добиться применением одного монохроматического излучения, используемого и для накачки  $F_2$  центров и для разрушения  $F_2^+$  и  $F_2^{\text{---}}$  центров путем внутрицентровых преобразований энергии в  $F_2^+$  центре и перевода ее к  $F_2^{\text{---}}$  центрам с последующей их фотоионизацией. В этом случае оно должно попадать одновременно в полосы поглощения как  $F_2$ , так и  $F_2^+$  центров окраски (например для кристаллов LiF  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0,53$  мкм).

Изученные выше процессы пространственно-селективного фотообразования или разрушения активных центров окраски ( $F_2$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2^{\text{---}}$ ) в кристаллах LiF представляют интерес для создания в них требуемого пространственного профиля усиления или поглощения света с целью создания РОС лазеров с фиксированными частотами генерации, а также для управления и коррекции углового распределения излучения перестраиваемых лазеров и лазеров с пассивными затворами на центрах окраски.

Поступила в редакцию  
19 октября 1981 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Т. Т. Басиев, С. Б. Мирон, А. М. Прохоров, ДАН СССР, 246, № 1, 72 (1979).
2. Т. Т. Басиев и др., Письма в ЖЭТФ, 30, 661 (1979).
3. Т. Т. Басиев и др., Письма в ЖЭТФ, 26, 696 (1979).
4. R. W. Boyd, J. F. Owen, K. J. Teegarden, IEEE, J. of Quant. Electr., QE-14, № 9, 697 (1978).
5. Ю. Л. Гусев, А. В. Кирпичников, С. И. Маренников, Квантовая электроника 6, № 12, 2623 (1979).
6. Т. Т. Басиев и др., Квантовая электроника 9, № 6, (1982).
7. J. Nahum, Phys. Rev., 158, № 3, 814 (1967).
8. Ю. Л. Гусев и др., Препринт 43-79, Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1979 г.