

УДК 535.37 : 548.0

ВЫРАЩИВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{-Mn}^{4+}$

Носенко А. Е., Абрамов А. П., Костык Л. В., Билый А. И., Кравчишин В. В.

Настоящая работа является продолжением исследований [1-4] спектроскопических свойств ионов переходных элементов в структуре кальций-галлий-германиевого граната (КГГГ). Благодаря успешным работам по получению генерации стимулированного излучения на ионах Nd^{3+} и «дефект-центрах» в КГГГ [5-7] интерес к кристаллам КГГГ возрос не только как к возможному заместителю подложечного материала для ЦМД-структур [8], но и как к перспективному новому лазерному материалу.

Недавно были продемонстрированы новые возможности использования ионов Cr^{3+} в активных средах твердотельных лазеров [9-11], в частности для генерации, перестраиваемой при комнатной температуре. В настоящей работе представлены некоторые спектрально-люминесцентные свойства кристаллов КГГГ, содержащих в качестве активатора ионы $\text{Ca}_3\text{Ca}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{-Mn}^{4+}$ ($3d^3$ -конфигурация), изоэлектронные ионам Cr^{3+} .

Кристаллы КГГГ- Mn^{4+} выращивались из расплава по методу Чохральского в платиновых тиглях с высокочастотным нагревом. В качестве исходных компонентов использовались CaCO_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 (все марки ОСЧ) и MnO_2 (ЧДА). Определены условия синтеза и выращены крупные (диаметром до 30 мм, длиной 70 мм) монокристаллы КГГГ, содержащие ионы Mn^{4+} в концентрации 0.0001—0.1 ат%, высокого оптического качества, лишенные многих макродефектов, характерных для КГГГ [12]. Методом ЭПР было показано [13, 14], что ионы Mn^{4+} входят в решетку КГГГ в *a*-позиции, замещая ионы Ga^{3+} . Образцы для исследований вырезались из монокристаллов в виде плоскопараллельных пластинок толщиной 0.5—10 мм со сторонами в плоскости (100). Оптические измерения проводились в температурном интервале 4.2—300 К.

В спектре поглощения исследуемых кристаллов (рис. 1) наблюдаются две широкие полосы с максимумами 310 и 550 нм ($T=290$ К). Полосу в области 310 нм (рис. 1, кривая 1) удается наблюдать только на образцах с малой ($c \sim 0.001$ ат%) концентрацией марганца из-за большой величины коэффициента поглощения. Полоса поглощения в области 480—600 нм явно неэлементарна и состоит из двух полос с максимумами 530 и 580 нм, что отчетливо видно при $T=10$ К (рис. 1, кривая 2). В спектре поглощения при 10 К наблюдается также характерная воспроизводимая особенность на 480 нм. Этот участок спектра показан на вставке рис. 1.

Спектры люминесценции приведены на рис. 2 ($\lambda_{\text{возб}}=514.5$ нм). При комнатной температуре люминесценция (рис. 2, а) представлена широкой бесструктурной полосой с максимумом 660 нм. С понижением температуры (рис. 2, б) интенсивность люминесценции возрастает и на фоне широкой полосы наблюдается тонкая структура. На коротковолновом краю полосы излучения четко видна характерная для ионов Mn^{4+} узкая R-линия ($\lambda_R=678$ нм при 80 К). Понижение температуры до 4.2 К (рис. 2, в) приводит к некоторому сужению спектральных линий.

Из сопоставления положения наблюдаемых в эксперименте полос поглощения и люминесценции с теоретической схемой уровней ионов $3d^3$ -конфигурации в поле октаэдрической симметрии видно, что модель октаэдрического окруже-

ния иона Mn^{4+} вполне соответствует положению полос, наблюдаемых в КГГГ- Mn^{4+} , при значении параметра кристаллического поля $D_g \approx 1887 \text{ см}^{-1}$.

Две широкие полосы в спектре поглощения с максимумами 530 и 310 нм ($T=10 \text{ К}$) могут быть отнесены к энергетическим переходам ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_2(t_2^2e)$ (U -полоса) и ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2^2e)$ (Y -полоса). Переход ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2e^2)$ не наблюдается, поскольку соответствующая ему V -полоса перекрывается с областью собственного поглощения кристалла. Две элементарные полосы с максимумами 530 и 580 нм (рис. 1) возможно обусловлены расщеплением спинового кватрета состояния ${}^4T_2(t_2^2e)$ в кристаллическом поле.

Особенность в спектре поглощения на 478 нм следует приписать явлению антирезонанса (интерференции сплошного и дискретного спектров [15]). Этот эффект изучался в ряде кристаллов и, в частности, наблюдался в стеклах, активированных ионами Cr^{3+} [16]. В нашем случае антирезонанс обусловлен дублетным уровнем 2T_2 , аналогичным тому, который дает B -линии в спектре поглощения рубина.

Люминесценция в области 678 нм (рис. 2, б) соответствует переходу ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Mn^{4+} , находящихся в октаэдрическом поле ионов кислорода (R -линия). Широкая структурированная полоса, расположенная с длинноволновой сто-

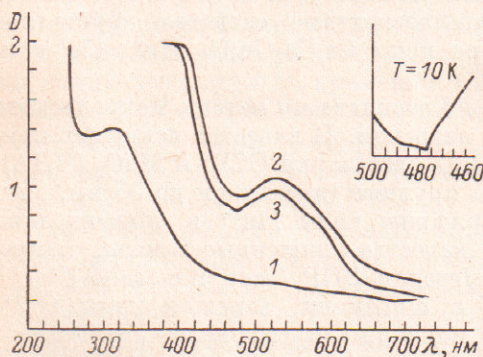


Рис. 1. Спектры поглощения монокристаллов КГГГ — 0.001 ат%, Mn^{4+} при 290 К (1, 2) и 10 К (3). На вставке — участок спектра пропускания в области антирезонанса при $T=10 \text{ К}$ ($\lambda=478 \text{ нм}$).

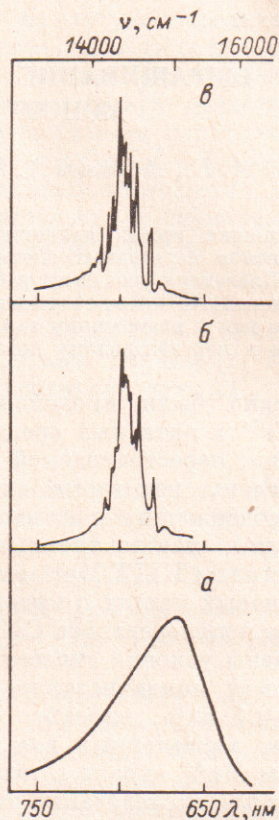


Рис. 2. Спектры люминесценции монокристаллов КГГГ- Mn^{4+} при $T=290$ (а), 80 (б), 4.2 К (в).

роны, обусловлена снятием запрета по четности за счет взаимодействия чисто электронного перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ с колебаниями кристаллической решетки. Это следует из анализа изменения спектров люминесценции ионов Mn^{4+} в КГГГ при понижении температуры: максимумы в спектре люминесценции (рис. 2, б) являются фоновыми повторениями R -линии и соответствующие частотные разности дают хорошее совпадение с частотами фононов, присутствующих в спектрах комбинационного рассеяния света в кристаллах КГГГ [17, 18].

В температурной зависимости интенсивности люминесценции, полученной на длине волны 648 нм (фононное крыло R -линии) и возбуждении 514.5 нм, можно выделить 3 участка, характеризующиеся разными энергиями активации Δ . На первом участке ($10 \div 120 \text{ К}$, $\Delta=230 \text{ см}^{-1}$) наблюдается небольшое падение интенсивности люминесценции без существенных изменений в спектре. Второй участок ($120 \div 180 \text{ К}$) характеризуется резким падением яркости и перераспределением интенсивности в пользу кватрета люминесценции (заброс электронов с терма 2E на терм 4T_2 с энергией активации 2000 см^{-1} , отвечающей

расстоянию между этими термами). При $T \geq 180$ К наблюдается только квар-
тетная люминесценция с другим законом тушения ($\Delta = 715 \text{ см}^{-1}$). Интегральная
яркость люминесценции при нагревании от 10 до 300 К падает в 400 раз.

Литература

- [1] Носенко А. Е., Костык Л. В., Сенькив В. А. — В кн.: Физическая электроника. Львов, 1982, № 24, с. 76.
- [2] Носенко А. Е., Крайнюк Г. Г., Падляк Б. В., Костык Л. В. — VII Всесоюз. симпоз. по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов: Тез. докл. Л., 1982, с. 50.
- [3] Носенко А. Е., Билый А. И., Костык Л. В., Кравчишин В. В. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 5, с. 837.
- [4] Носенко А. Е., Падляк Б. В., Крайнюк Г. Г., Кравчишин В. В. — ФТТ, 1983, т. 25, в. 9, с. 2866.
- [5] Еськов П. А., Осико В. В., Соболев А. А., Тимошечкин М. И., Бутаева Т. И., Нгок Чан, Каминский А. А. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 12, с. 2254.
- [6] Kaminskii A. A., Mill B. V., Butashin A. V. — Phys. St. Sol. (a), 1983, v. 78, N 2, p. 723.
- [7] Каминский А. А., Милль Б. В., Буташин А. В. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983, т. 19, № 12, с. 2056.
- [8] Милль Б. В., Леванидов М. В., Белов К. П. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, № 10, с. 1811.
- [9] Walling J. C., Peterson O. G., Jenssen H. P., Morris R. C., O'Dell E. W. — IEEE J. Quant. Electron., 1980, v. QE-16, p. 1302.
- [10] Осико В. В., Прохоров А. М., Щербаков И. А. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, с. 1698.
- [11] Жариков Е. В., Осико В. В., Прохоров А. М., Щербаков И. А. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, т. 48, с. 1330.
- [12] Nosenko A. E., Otko A. I., Kravchishyn V. V., Kostyk L. V. — Phys. St. Sol. (a), 1983, v. 80, p. 373.
- [13] Носенко А. Е., Абрамов А. П., Билый А. И., Костык Л. В., Падляк Б. В. — VIII Всесоюз. симпоз. по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов: Тез. докл. Свердловск, 1985, с. 69.
- [14] Носенко А. Е., Падляк Б. В., Кравчишин В. В. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 11, с. 3455.
- [15] Fano U. — Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1866.
- [16] Мокеева Г. А. — Опт. и спектр., 1972, т. 32, в. 5, с. 833.
- [17] Смоленский Г. А., Синий И. Г., Колпакова И. Н., Прохорова С. Д. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 1726.
- [18] Носенко А. Е., Билый А. И., Лукьянец В. М. — В кн.: Физическая электроника. Львов, 1982, № 24, с. 135.

Поступило в Редакцию 10 февраля 1986 г.