КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2021, том 66, № 3, с. 458–460

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 535.34; 548.0 : 546.641

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ НЕОДИМА В РЕШЕТКЕ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА ГАДОЛИНИЯ

© 2021 г. П. А. Арсеньев[1], Г. Н. Ткачук[2,*]

[1] Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия

[2] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

*E-mail: Tkachuk.GN@phystech.edu

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.
После доработки 31.08.2020 г.
Принята к публикации 18.09.2020 г.

Рассмотрена возможность использования монокристаллов титаната гадолиния в квантовой электронике. Данное соединение выбрано в результате рассмотрения возможных устойчивых химических соединений в системе оксид гадолиния–оксид титана. Разработана технология выращивания монокристаллов титаната гадолиния, легированных ионами неодима, методом оптической зонной плавки, исключающей возможность загрязнения материала в процессе выращивания кристалла. Проведены исследования спектров поглощения, спектров люминесценции в интервале от гелиевых до комнатных температур и генерации вынужденного излучения в данном материале при использовании в качестве активаторных центров ионов неодима. На базе анализа спектроскопических данных построена диаграмма энергетических уровней иона Nd^{3+} в решетке титаната гадолиния. Показано, что в решетке титаната гадолиния могут присутствовать как минимум три вида оптических центров, содержащих ионы Nd^{3+}.

DOI: 10.31857/S0023476121030048

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена исследованию спектроскопических свойств монокристаллов титаната гадолиния, легированного ионами неодима. Стехиометрический состав кристаллов соответствует формуле $Gd_{1.85}Nd_{0.15}Ti_2O_7$ и относится к структурному типу пирохлора. Это соединение плавится конгруэнтно при температуре 1820 K.

Данный кристалл представляет несомненный интерес в качестве перспективного лазерного материала [1–3]. Он обладает прочной кристаллической решеткой, характеризующейся высокой температурой плавления и способной выдерживать интенсивные потоки светового излучения. В качестве активаторного иона используется ион неодима, позволяющий получать генерацию лазерного излучения при комнатной и более низких температурах в непрерывном и частотных режимах. Рассматриваемая матрица позволяет изоморфно вводить в нее ионы неодима без ухудшения степени ее структурного совершенства. Отсутствие изоморфных переходов в данной матрице в диапазоне от температуры плавления до рабочих температур определяет большой ресурс использования исследуемого кристалла в качестве активного материала для оптических квантовых генераторов. Возможность введения в матрицу ионов редкоземельной группы позволяет получить кристаллическую матрицу для лазеров, работающих во всем оптическом диапазоне спектра, при различных редкоземельных активаторных центрах.

Кристаллы титанатов в настоящее время являются перспективными для создания оптически активных сред. Примером таких материалов являются кристаллы титаната бария, обладающие рядом интересных свойств: сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и др. [4–6].

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы для исследования выращены методом оптической зонной плавки. Такой метод позволяет получать совершенные кристаллы в любой атмосфере, в широком диапазоне температур и без загрязнения материала в процессе выращивания [1–3]. Выращенные кристаллы позволяли после обработки получать образцы цилиндрической формы диаметром 5 мм и длиной 50 мм для исследования эффекта лазерной генерации и пластины для спектроскопических исследований. Наличие в структуре матрицы мест, куда могут изоморфно входить ионы редкоземельной

Таблица 1. Значения энергий штарковских компонент иона Nd^{3+} в монокристаллах $Gd_2Ti_2O_7$ при $T = 77$ K

Термы	Энергетические уровни иона Nd^{3+} в $Gd_2Ti_2O_7$, см$^{-1}$	ΔE, см$^{-1}$
	Центр типа I	
$^4I_{9/2}$	0, 85, 189, 373, 951	951
$^4I_{11/2}$	1911, 1972, 2025, 2061, 2181*	
$^4F_{3/2}$	11468, 11553	85
$^2P_{1/2}$	23207	
	Центр типа II	
$^4I_{9/2}$	0, 100, 293, 409, 615	615
$^4I_{11/2}$	2042, 2088, 2159, 2197, 2124, 2288*	246
$^4F_{3/2}$	11521, 11598	77
$^2P_{1/2}$	23343	
	Центр типа III	
$^4I_{9/2}$	0, 139, 205, 496, 966	966
$^4I_{11/2}$	2141, 2185	
$^4F_{3/2}$	11538, 11614	76
$^2P_{1/2}$	23264	

* Разделение линий по оптическим центрам проводилось при 4.2 K.

группы, а также конгруэнтный характер плавления соединения позволяют получать кристаллы необходимого оптического качества, легированные практически любыми ионами редкоземельной группы. Спектроскопические исследования проводили на дифракционных спектрометрах ДФС-8 и СДЛ-1, позволяющих исследовать спектры люминесценции и поглощения при температурах 4.2, 77 и 300 K в диапазоне длин волн от 300 до 2400 нм. В области 250–400 нм в матрице наблюдаются широкие линии поглощения, связанные с поглощением трехвалентных ионов титана, обычно присутствующих в данных кристаллах вследствие наличия дефектов структуры и неконтролируемых примесей. Эти полосы могут быть устранены отжигом в окислительной атмосфере при температурах 700–900 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения энергий штарковских компонент основного состояния трехвалентного иона неодима $^4I_{9/2}$ проведено исследование спектров поглощения, соответствующих переходам $^4I_{9/2} \to {}^2P_{1/2}$ и $^4I_{9/2} \to {}^4F_{3/2}$. Полученные графики при температурах 4.2, 77 и 300 K представлены на рис. 1. На рис. 2 представлен обзорный спектр поглощения кристалла $Gd_2Ti_2O_7$ в области 400–1000 нм при температуре 300 K. Анализ рисунков указывает на наличие в данном кристалле по крайней мере трех видов оптических центров, содержащих ионы неодима Nd^{3+}.

Исследования спектров поглощения, соответствующих переходам $^4I_{9/2} \to {}^4F_{3/2}$ и $^4I_{9/2} \to {}^2P_{1/2}$, позволили установить значения энергий штарковских уровней терма $^4I_{9/2}$ для трех основных типов центров. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Детальное исследование спектров люминесценции, соответствующих переходам $^4F_{3/2} \to {}^4I_{9/2}$ (рис. 3а), $^4F_{3/2} \to {}^4I_{11/2}$ (рис. 3б) и $^4F_{3/2} \to {}^4I_{13/2}$ при различных температурах, а также изучение соответствующих полос поглощения позволили опре-

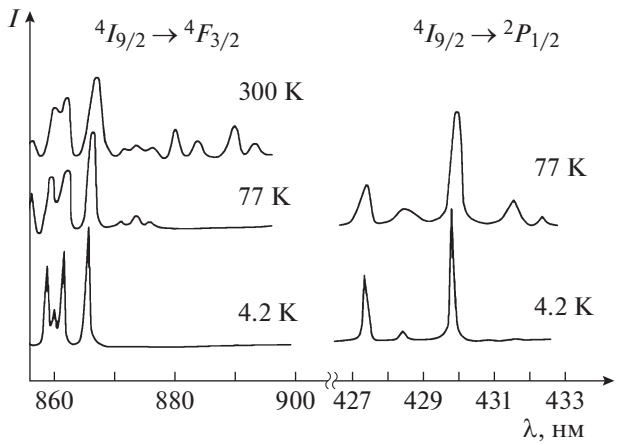

Рис. 1. Спектры поглощения Nd^{3+} в кристаллах $Gd_2Ti_2O_7$ при разных температурах.

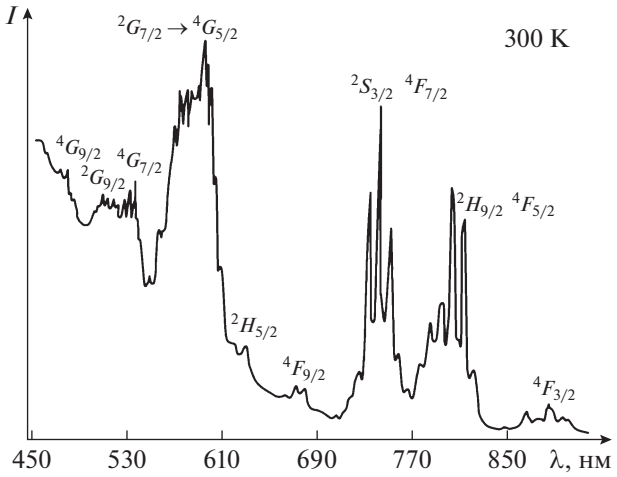

Рис. 2. Спектр поглощения кристалла $Gd_2Ti_2O_7$ при температуре 300 K.

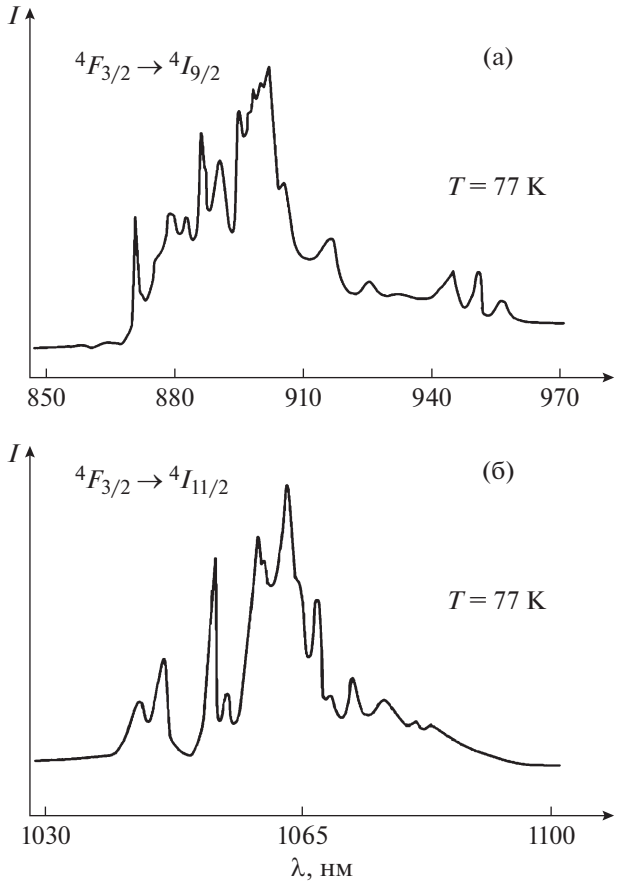

Рис. 3. Спектры люминесценции в кристаллах $Gd_2Ti_2O_7$ при температуре 77 K, соответствующие переходам $^4F_{3/2} \to {}^4I_{9/2}$ (а) и $^4F_{3/2} \to {}^4I_{11/2}$ (б).

делить диаграмму наиболее важных (с точки зрения получения лазерной генерации) энергетических уровней трех типов оптических центров и иона Nd^{3+} в решетке $Gd_2Ti_2O_7$. Энергии штарковских компонент основных термов представлены в табл. 1. Отметим довольно сильное расщепление термов $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ (центры типов I, III), указывающее на довольно низкую симметрию кристалла (ниже D_{3d}) [4].

Исследование генерации вынужденного излучения проводили на цилиндрических элементах диаметром 2.5 мм с плоскопараллельными торцами с нанесенными на них селективными зеркалами, обеспечивающими частичный выход излучения через одно из них. Для монокристаллов $Gd_2Ti_2O_7$ + + Nd получена генерация как при комнатной, так и при азотной температурах. При $T = 300$ K генерация наблюдалась на длине волны генерации $\lambda_{ген} \approx$ ≈ 1060 нм, соответствующей переходу $^4F_{3/2} \to {}^4I_{11/2}$, при импульсном пороге генерации $P_{пор} = 25$ Дж. При $T = 77$ K излучение наблюдалось на длине волны $\lambda_{ген} \approx 1060$ нм при $P_{пор} = 19$ Дж. Измеренное при $T = 300$ K время жизни метастабильного уровня $^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} в исследованных матрицах $Gd_{1.85}Nd_{0.15}Ti_2O_7$ составляло $\tau = 95$ мкс.

ВЫВОДЫ

Впервые исследован новый лазерный материал – титанат гадолиния, легированный ионами неодима. Исследования этого материала обусловлены анализом имеющихся в литературе данных о возможных структурах этого состава. Впервые получены монокристаллы данного материала. Впервые получен эффект лазерной генерации и исследованы спектроскопические свойства иона неодима в рассматриваемой матрице. Сделано предположение о возможности расширения материалов этого класса за счет использования других ионов редкоземельной группы в качестве активатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н.* Материалы электронной техники: учебное пособие. М.: Изд-во МЭИ, 2018. 327 с.
2. *Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н.* Исследование материалов электронной техники. Часть 1. Практикум. М.: Изд-во МЭИ, 2018. 90 с.
3. *Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н.* Исследование материалов электронной техники. Часть 2. Практикум. М.: Изд-во МЭИ, 2018. 83 с.
4. *Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2019. Т. 86. № 6. С. 932.
5. *Arsenyev P.A., Tkachuk G.N.* // J. Appl. Spectrosc. 2020. V. 86. № 6. P. 1045.
6. *Dergachev A.Yu., Kiryukhin A.A., Melnikov D.I.* // J. Appl. Spectrosc. 1991. V. 53. № 6. P. 1266.