

Неоднородное уширение и расщепление линий в спектрах YAG:Tm

М.Н.Попова, Е.П.Чукалина, С.А.Климин, М.Ч.Чу

По спектрам высокого разрешения исследованы форма и тонкая структура линий электронных $f-f$ переходов ионов Tm^{3+} в многофункциональных кристаллах гранатов $Y_3Al_5O_{12}$. Неоднородно уширенные линии имеют лоренцеву форму, что свидетельствует о доминирующем вкладе точечных дефектов в неоднородное уширение. Дефекты типа «иттрий на месте алюминия», возникающие в процессе высокотемпературного роста из расплава, обуславливают также появление спектральных спутников около основных линий.

Ключевые слова: YAG:Tm, спектроскопия высокого разрешения, форма линий, спектральные спутники.

1. Введение

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) обладают отличными механическими и тепловыми свойствами, химически устойчивы, легко легируются редкоземельными (РЗ) ионами (которые замещают иттрий с образованием одного типа активаторных центров), пригодны для получения лазерной керамики (благодаря кубической структуре) и являются одной из лучших матриц для разнообразных лазеров [1–11]. Кристаллы YAG:Tm, как и YAG:Ho, известны прежде всего как эффективная рабочая среда для мощных инфракрасных лазеров двухмикронного диапазона, используемых для генерации аттосекундных импульсов и оптических гармоник вплоть до рентгеновского диапазона [1, 5, 6], а также применяемых для обработки материалов и в медицине [9, 11]. В настоящее время кристаллы YAG:Tm активно используются в современных квантовых технологиях. Симметрия позиции D_2 для иона Tm^{3+} , замещающего Y^{3+} , такова, что все электронные уровни иона Tm^{3+} – синглеты, и магнитная сверхтонкая структура (СТС) отсутствует. А поскольку единственный изотоп тулия ^{169}Tm имеет ядерный спин $1/2$, отсутствует и квадрупольная СТС. Внешнее магнитное поле снимает вырождение ядерных подуровней $\pm 1/2$, время их когерентности велико, и они могут быть использованы для построения трехуровневой Λ -системы оптической квантовой памяти с третьим уровнем в оптическом диапазоне. Различные схемы оптической квантовой памяти удалось реализовать на переходе $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ в ионе Tm^{3+} в YAG [12–17]. Этот переход ($\lambda \approx 793$ нм) доступен для коммерческих диодных лазеров, уровень 3H_4 имеет достаточно большое время жизни (800 мкс [18]), время фазовой релаксации составляет 81 мкс в отсутствие магнитного поля ($B = 0$) и 111 мкс при $B = 100$ Гс [18].

М.Н.Попова, Е.П.Чукалина, С.А.Климин. Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: klimin@isan.troitsk.ru

М.-Ch.Chou. Center of Crystal Research, National Sun Yat-Sen University, 70, Lien-Hai Rd., Kaohsiung, 80424, Taiwan

Поступила в редакцию 10 февраля 2020 г.

Детальное знание низкотемпературного оптического спектра кристалла YAG:Tm полезно для приложений в квантовых технологиях. В настоящей работе исследовано неоднородное уширение и расщепление линий в YAG:Tm.

2. Эксперимент

Кристаллы YAG:Tm (0.05 ат.%) были выращены методом Чохральского в Центре Исследования Кристаллов Национального Университета им. Сунь Ятсена. Для сравнения мы использовали также кристаллы YAG:Nd (1%). Поскольку кристаллическая структура гранатов кубическая, в отсутствие магнитного поля оптическое поглощение не зависит от направления распространения света и поляризации. Образцы YAG:Tm для оптических исследований не были ориентированы и имели толщину 5.9 и 10.05 мм. Образцы помещались в криостат замкнутого гелиевого цикла Cryomech ST403.

Спектры регистрировались при температурах 5–20 К в спектральной области $5000-22500$ cm^{-1} с разрешением вплоть до 0.01 cm^{-1} с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Отметим, что для фурье-спектроскопии, где калибровка шкалы волновых чисел осуществляется по внутреннему эталону – высоко стабилизированному гелий-неоновому лазеру, характерна высокая точность определения абсолютных значений частот спектральных линий (типично $\sim 1/10$ от разрешения).

3. Результаты и обсуждение

На рис.1 показаны самые низкочастотные линии поглощения 12604.38 и 5554.95 cm^{-1} в переходах из основного состояния $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ и $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ в ионе Tm^{3+} в YAG, а также линия, соответствующая переходу с основного уровня на второй снизу уровень 8345.82 cm^{-1} в мультиплете 3H_5 . Форма всех линий хорошо аппроксимируется контуром Лоренца с ширинами на полувысоте $\delta\nu = 0.54, 0.96$ и 0.1 cm^{-1} соответственно. Лоренцева форма линии 12604.38 cm^{-1} ($\lambda = 793.37$ нм), используемой в устройствах оптической квантовой памяти [12–17], была ранее установлена в работе [19] при сканировании контура поглощения кристалла YAG:Tm (0.1 ат.%) при 2 К узкополосным (~ 1 МГц)

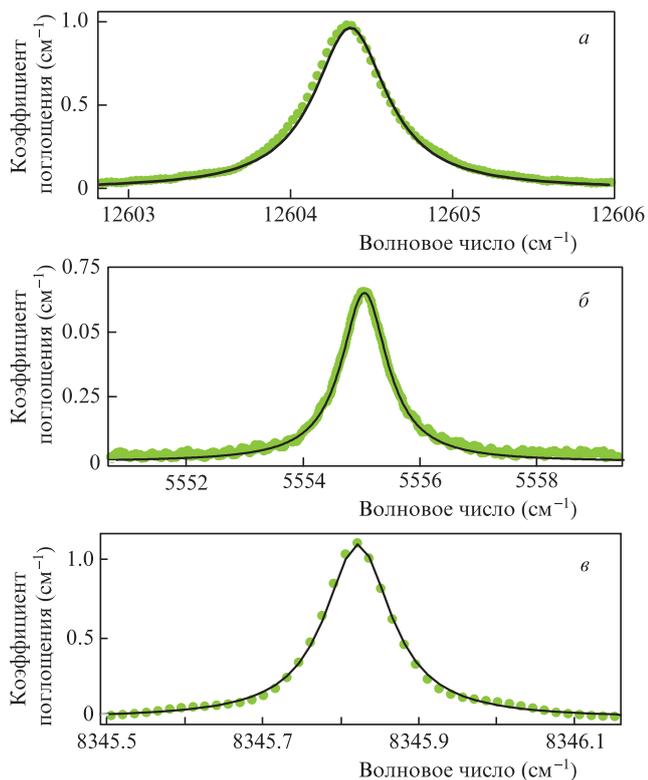


Рис.1. Форма линий, соответствующих оптическим переходам в ионе Tm³⁺ в кристалле YAG: Tm (0.05 ат.%) (а, б) с основного уровня на самые нижележащие уровни возбужденных мультиплетов ³H₄ (а) и ³F₄ (б), а также на второй уровень 8345.82 см⁻¹ в мультиплете ³H₅ (в). Точки – эксперимент, кривые – наилучшая аппроксимация лоренцианом. Спектры зарегистрированы при T = 5 К.

излучением лазера. При этом были опубликованы следующие параметры линии: $\delta\nu = 17$ ГГц, или 0.57 см⁻¹, коэффициент поглощения в максимуме линии (на частоте $\nu_0 = 377868$ ГГц, или 12604.32 см⁻¹) $\alpha_0 = 2.3$ см⁻¹. Измеренные для нашего кристалла YAG: Tm параметры ($\delta\nu = 0.54$ см⁻¹, $\alpha_0 = 0.96$ см⁻¹) показывают, что концентрация тулия в нем в ~2.5 раза ниже, чем в кристалле, исследованном в работе [19].

Мы проверили, что ширины линий, показанных на рис. 1, не меняются вплоть до температуры ~20 К, что свидетельствует об их неоднородном уширении. Лоренцева форма неоднородно уширенных линий является следствием определяющего вклада точечных дефектов в уширение [20].

В работе [21] путем сравнения постоянных решетки иттрий-галлиевых гранатов стехиометрического состава (выращенных из раствора в расплаве при сравнительно низкой температуре) и полученных высокотемпературным методом Чохральского было показано, что в процессе высокотемпературного роста значительная часть ионов иттрия входит в октаэдрические позиции галлия. В этой же работе было высказано предположение, что и в иттрий-алюминиевых гранатах малая часть ионов иттрия входит в октаэдрические позиции алюминия, несмотря на значительную разницу ионных радиусов иттрия (0.9 Å) и алюминия (0.535 Å). Позднее в работе [22] было проведено спектроскопическое доказательство справедливости этого предположения. Наблюдавшиеся в спектрах кристаллов YAG: Nd линии-спутники спектральных линий с не зависящей от концентрации неодима интенсивностью были приписаны ионам Nd рядом с дефектами «Y на месте Al». На вставке рис.2 эти линии отмечены как P₁ и P₂. Интен-

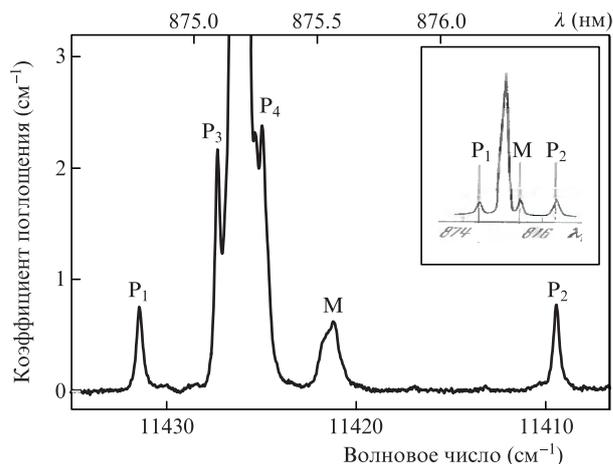


Рис.2. Основная линия 11426 см⁻¹ перехода ⁴I_{9/2} → ⁴F_{3/2} в ионе Nd³⁺ в кристалле YAG: Nd (1 ат.%), окруженная линиями-спутниками различной природы; T = 5 К. На вставке этот же спектр из работы [22].

сивность линии M зависит квадратично от концентрации неодима, эта линия соответствует парным центрам. В работе [23] было показано, что в структуре граната имеются три неэквивалентные позиции для P₃ иона в первой координационной сфере по отношению к дефекту «Y на месте Al» и три таких позиции для P₃ иона во второй координационной сфере. В соответствие этим позициям были поставлены наблюдавшиеся шесть спутников линии в спектре кристалла YAG: Er [23].

На рис.3 показаны две самые низкочастотные и интенсивные линии перехода из основного состояния на уровни мультиплета ³H₅ в YAG: Tm в области около 1.2 мкм. Линии более узкие, чем в других переходах (~0.1 см⁻¹), хорошо разрешаются многочисленные спутники примерно одинаковой интенсивности. Поскольку концентрация тулия заведомо не выше 0.1 ат.%, концентрация парных активаторных центров пренебрежимо мала [22, 23], и все эти спутники соответствуют переходам в ионах Tm³⁺, находящихся рядом с дефектами «Y на месте Al». Для двух линий их общее число равно 18, что больше, чем можно было ожидать при учете ионов Tm³⁺, находящихся в пер-

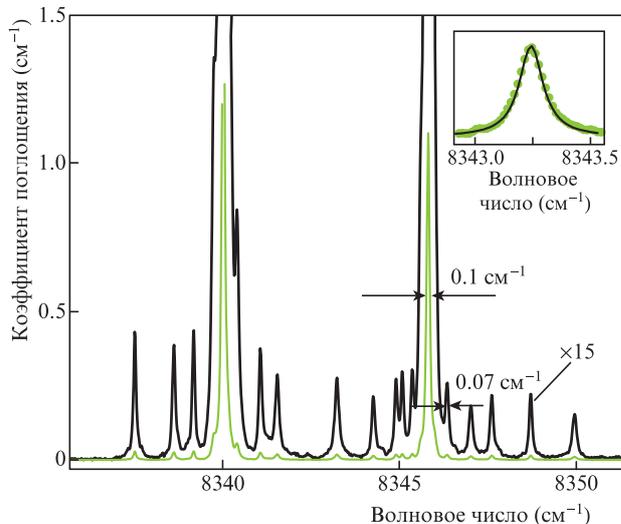


Рис.3. Основные линии 8340 и 8345.8 см⁻¹ межмультиплетного перехода ³H₆ → ³H₅ в ионе Tm³⁺ в кристалле YAG: Tm (0.05 ат.%) и их спутники; T = 5 К. На вставке один из спутников (точки) и аппроксимация его формы линии лоренцианом.

вой и второй координационных сферах дефектов «Y на месте Al» (общее число 12). Естественно предположить, что наиболее близкие к центральным линиям линии-спутники обусловлены третьей координационной сферой. Неоднородно уширенные линии-спутники, так же как и основные линии, имеют лоренцеву форму, обусловленную действием более далеких точечных дефектов. Определяющую роль в уширении, безусловно, играют дефекты «Y на месте Al», сила которых (пропорциональная разности ионных радиусов основного иона и замещающей его примеси, составляющей $\Delta r = 0.365 \text{ \AA}$ при вхождении Y^{3+} на место Al^{3+}) намного превышает силу дефектов, возникающих из-за самой активирующей примеси ($\Delta r = 0.025 \text{ \AA}$ в случае, когда ионы Tm^{3+} замещают 8-кратно координированные ионы Y^{3+}).

4. Заключение

Впервые выполнено широкодиапазонное спектроскопическое исследование с высоким разрешением кристаллов иттрий-алюминиевого граната, активированных ионами тулия малой концентрации, YAG:Tm, которые представляют интерес прежде всего для квантовых технологий. Установлено, что неоднородно уширенные линии имеют лоренцеву форму, обусловленную точечными дефектами. Определяющую роль в уширении играют дефекты «Y на месте Al», возникающие в кристаллах YAG в процессе высокотемпературного роста из расплава (методом Чохральского). Такой дефект искажает кристаллическое поле для иона P3 активатора, оказавшегося вблизи него, что приводит к смещению спектральных линий и возникновению спутников линий основных P3 центров. Для кристаллов YAG:Tm (0.05 ат.%) удалось наблюдать обусловленные ионами Tm^{3+} спутники, расположенные вплоть до третьей координационной сферы от дефекта «Y на месте Al».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-52-52001) и Министерства науки и технологий Тайваня (MOST, 107-2923-M-110-001-MY3).

- Weisshaupt J., Juvé V., Holtz M., Ku S., Woerner M., Elsaesser T., Ališauskas S., Pugžlys A., Baltuška A. *Nat. Photonics*, **8**, 927 (2014).
- Дуань С.М., Шень И.Ц., Яо Б.Ц., Ван Ю.Ч. *Квантовая электроника*, **48**, 691 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 691 (2018)].
- Снетков И.Л., Палашов О.В., Осипов В.В., Мухин И.Б., Максимов Р.Н., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е. *Квантовая электроника*, **48**, 683 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 683 (2018)].
- Ершков М.Н., Солохин С.А., Сметанин С.Н., Гаврилов А.В., Федин А.В. *Квантовая электроника*, **49**, 804 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 804 (2019)].
- Silva F., Teichmann S.M., Cousin S.L., Hemmer M., Biegert J. *Nat. Commun.*, **6**, 1 (2015).
- Wolter V., Pullen M.G., Baudisch M., Sclafani M., Hemmer M., Senfleben A., Schröter C.D., Ullrich J., Moshhammer R., Biegert J. *Phys. Rev. X*, **5**, 021034 (2015).
- Янг Ч., Ли Б., Ким Ч.В., Джонг Б., Салль Е.Г., Чижев С.А., Хо Д., Яшин В.Е., Ким Г.Х. *Квантовая электроника*, **49**, 1168 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 1168 (2019)].
- Волков М.Р., Кузнецов И.И., Мухин И.Б., Палашов О.В. *Квантовая электроника*, **49**, 354 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 354 (2019)].
- Zhang J., Schulze F., Mak K.F., Pervak V., Bauer D., Sutter D., Pronin O. *Laser & Photonics Reviews*, **12**, 1700273 (2018).
- Белов С.В., Данилейко Ю.К., Егоров А.Б., Шилин Л.Г., Шулушко А.М. *Квантовая электроника*, **49**, 982 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 982 (2019)].
- Li Ch., Song J., Shen D., Seong N.K., Ueda K., Huo Y., He Sh., Cao Y. *Opt. Express*, **4**, 12 (1999).
- de Seze F., Louchet A., Crozatier V., Lorgeré I., Bretenaker F., Le Gouët J.-L., Guillot-Noël O., Goldner Ph. *Phys. Rev. B*, **73**, 085112 (2006).
- Louchet A., Habib J.S., Crozatier V., Lorgeré I., Goldfarb F., Bretenaker F., Le Gouët J.-L., Guillot-Noël O., Goldner Ph. *Phys. Rev. B*, **75**, 035131 (2007).
- Louchet A., Le Du Y., Bretenaker F., Chanière T., Goldfarb F., Lorgeré I., Le Gouët J.-L., Guillot-Noël O., Goldner Ph. *Phys. Rev. B*, **77**, 195110 (2008).
- Lauro R., Chanière T., Le Gouët J.L. *Phys. Rev. A*, **79**, 063844 (2009).
- Bonarota M., Ruggiero J., Le Gouët J.L., Chanière T. *Phys. Rev. A*, **81**, 033803 (2010).
- Миннегалиев М.М., Герасимов К.И., Урманчеев Р.В., Моисеев С.А. *Квантовая электроника*, **48**, 894 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 894 (2018)].
- Thiel C.W., Böttger T., Cone R.L. *J. Luminescence*, **131**, 353 (2011).
- Veissier L., Thiel C.W., Lutz T., Barclay P.E., Tittel W., Cone R.L. *Phys. Rev. B*, **94**, 205133 (2016).
- Stoneham A.M. *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 82 (1969).
- Geller S., Espinosa G.P., Fullmer L.D., Crandall P.B. *Mater. Res. Bull.*, **7**, 1219 (1972).
- Воронько Ю.К., Соболев А.А. *Труды ФИАН*, **98**, 41 (1977).
- Агладзе Н.И., Багдасаров Х.С., Виноградов Е.А., Жеков В.И., Мурина Т.М., Попова М.Н., Федоров Е.А. *Кристаллография*, **33**, 912 (1988).