

НОВЫЙ НИЗКОФОНОННЫЙ КРИСТАЛЛ ТИОГАЛЛАТА СВИНЦА В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

Возросший сегодня интерес к источникам лазерного излучения среднего ИК-диапазона (4–5 мкм) вызван большим дефицитом компактных лазерных излучателей в этом диапазоне. Область их применения широка и вызвана наличием в атмосфере соответствующих окон прозрачности, позволяющих использовать их в системах с открытым трактом луча: связь, локация, измерение дальности. Наличие же интенсивных полос поглощения газов в этом диапазоне позволяет создавать чувствительные детекторы и анализаторы.

Основными источниками лазерного излучения в среднем ИК-диапазоне сегодня являются параметрические генераторы. Их существенный недостаток – сложность и трудность генерации импульсов большой длительности. Создание лазерных систем диапазона 4–5 мкм на основе твердотельных активных элементов требует решения ряда проблем. Так, твердотельные матрицы для создания лазеров среднего ИК-диапазона должны иметь фононный спектр малой протяженности и обеспечивать высокий квантовый выход люминесценции на переходах ионов редкоземельных (РЗ) элементов, соответствующих этому диапазону длин волн. Для большинства известных лазерных сред при релаксации возбуждения электронных уровней этого диапазона доминирует не излучательная, а безызлучательная многофононная релаксация из-за малого энергетического зазора между электронными уровнями перехода ($2000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) и высокой энергии характерного фонона. В результате, для шунтирования такого перехода нужно малое число фононов, что приводит к быстрому распаду лазерного уровня и низкому квантовому выходу люминес-

ценции. Известно, что скорость многофононной релаксации сильно зависит от числа фононов, участвующих в процессе, и для снижения потерь на безызлучательную релаксацию максимальная энергия фононов должна быть ниже 400 см^{-1} .

В качестве лазерных матриц здесь были предложены кристаллические матрицы на основе титогаллата свинца (PbGa_2S_4), активированные ионами неодима и диспрозия. Они изоструктурны титогаллатам кальция (CaGa_2S_4), стронция (SrGa_2S_4) и европия (EuGa_2S_4).

Известно, что кристаллы $\text{Dy}^{3+}:\text{CaGa}_2\text{S}_4$ имеют короткий фононный спектр, с энергией характерного фонона 410 см^{-1} . Для кристаллов $\text{Dy}^{3+}:\text{PbGa}_2\text{S}_4$ из-за наличия в решетке атомов тяжелого металла энергия такого фонона меньше – 324 см^{-1} . Проведенные ранее исследования кристаллов вольфраматов и молибдатов, активированных ионами неодима, показали существенный рост вероятности излучения таких переходов при замене катионов решетки Ca (Sr, Ba) катионами свинца [1]. Это позволяет также ожидать увеличения скорости излучательной релаксации в кристаллах титогаллата свинца по сравнению с кристаллами титогаллата кальция. При этом скорость многофононной релаксации в

¹ Кубанский государственный университет;

² Институт общей физики РАН им.А.М.Прохорова

кристаллах тiogаллата свинца должна быть ниже, что в сумме должно приводить к более эффективной генерации РЗ-ионов в кристаллах $PbGa_2S_4$ на переходах, соответствующих среднему ИК-диапазону.

Для получения кристаллов высокого оптического качества необходимо изучить физико-химические особенности выращивания кристаллов $PbGa_2S_4$ из расплава методом Бриджмена-Стокбаргера. В данной работе впервые на основании данных дифференциально-термического и рентгенофазового анализов отожженных образцов были построены псевдобинарные фазовые системы $PbS-Ga_2S_3$ и $PbGa_2-S$, на которых нанесены поля устойчивости тройных соединений, кривые солидуса и ликвидуса в координатах состав-температура (рис.1). Показано, что в системе $PbS-Ga_2S_3$ имеются два соединения: $PbGa_2S_4$ и $Pb_2Ga_2S_5$ с конгруэнтным характером плавления. Температура плавления кристаллов $PbGa_2S_4$ и $Pb_2Ga_2S_5$ составляет 890 ± 5 и 790 ± 5 °C, соответственно. Система имеет три эвтектические точки с координатами 72 мол.% PbS , $T=760 \pm 5$ °C; 65 мол.% PbS , $T=770 \pm 5$ °C и 30 мол.% PbS , $T=860 \pm 5$ °C. Область твердых растворов на основе $PbGa_2S_4$ находится в диапазоне концентраций 50–40 мол.% PbS , а Ga_2S_3 растворяет около 5 мол.% PbS .

По разрезу $PbGa_2-S$ обнаружена область твердых растворов от 22,5 до 18 мол.% $PbGa_2$ и 77,5–82 мол.% S , отвечающая крайним составам $PbGa_2S_{3,444}$ и $PbGa_2S_{3,455}$. Ширина запрещенной зоны в этой области твердых растворов на основе $PbGa_2S_4$ изменяется от 3 до 2,5 эВ. Рост кристаллов из состава расплава $PbGa_2S_{3,455}$ приводит к помутнению образцов после охлаждения. Образование в кристаллах центров рассеивания связано с распадом твердых растворов. Аналогичное помутнение наблюдается при выращивании монокристаллов $AgGaS_2$ и $AgGaSe_2$ [2]. Наши данные по исследованию бинарных разрезов $PbS-Ga_2S_3$ и $PbGa_2-S$ не совпадают с исследованиями подобных разрезов $CaS-Ga_2S_3$ [3] и $SrS-Ga_2S_3$ [4]. Основное различие связано с обнаружением областей твердых растворов в широком диа-

пазоне концентраций не только по разрезу $PbS-Ga_2S_3$, но и в тройной системе $Pb-Ga-S$.

Было изучено объемное распределение ионов диспрозия для составов $Pb_{0,986}Dy_{0,014}Ga_2S_4$ и $Pb_{0,972}Dy_{0,014}Na_{0,014}Ga_2S_4$ в зависимости от направления выращивания (вдоль осей x, y и z). Показано, что растворимость ионов Dy зависит от состава расплава и направления выращивания. Коэффициент распределения ионов диспрозия у монокристаллов состава $Pb_{0,986}Dy_{0,014}Ga_2S_4$ больше 1, а у состава $Pb_{0,972}Dy_{0,014}Na_{0,014}Ga_2S_4$ меньше 1. Максимальное вхождение ионов диспрозия в кристаллическую матрицу тiogаллата свинца происходит при выращивании кристалла вдоль оси x. Изоморфное замещение свинца диспрозием или неодимом происходит в широком диапазоне концентраций. Получены монокристаллы $PbGa_2S_4$ с содержанием диспрозия или неодима по закладке в исходные элементы до 6 ат.%, что по нашему мнению не является пределом.

Сравнительные опыты по выращиванию и исследованию оптических свойств монокристаллов $CaGa_2S_4$ и $PbGa_2S_4$, активированных ионами диспрозия, показали, что растворимость ионов диспрозия в $CaGa_2S_4$ в 6 раз меньше, чем в $PbGa_2S_4$, что указывает на перспективность лазерных элементов на основе тiogаллата свинца.

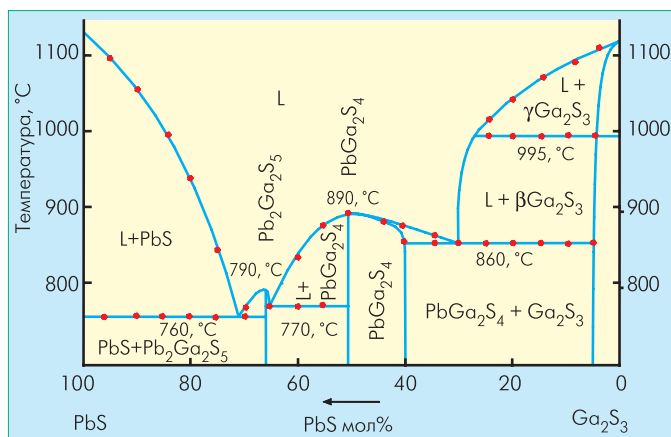


Рис.1 Фазовая диаграмма $PbS - Ga_2S_3$

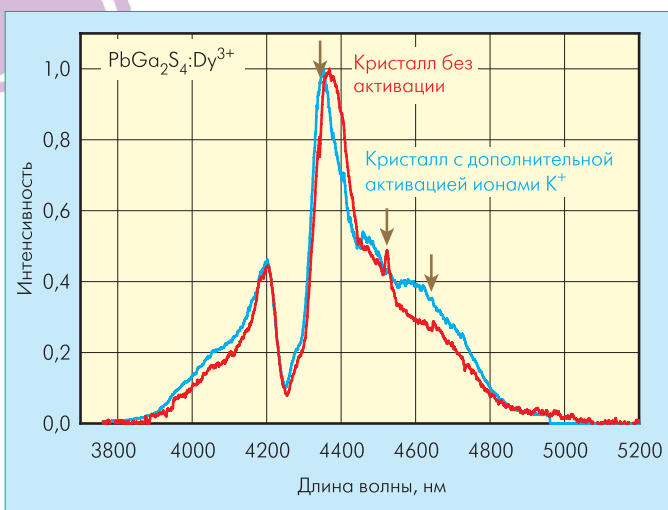


Рис. 2 Спектры люминесценции ионов диспрозия в кристалле PbGa_2S_4 без дополнительной активации ионами калия и с дополнительной активацией

Растворимость ионов неодима в кристалле PbGa_2S_4 может быть повышена при дополнительной активации ионами щелочных металлов, вводимых для компенсации избыточных зарядов при гетеровалентном изоморфизме. Введение в состав PbGa_2S_4 ионов щелочных элементов проводилось как в виде металлов, так и в виде сульфидных соединений. Выращивание монокристаллов состава $\text{Pb}_{1-2x}\text{Nd}_x\text{M}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$, где $\text{M} - \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl}$ (значение x изменялось в интерва-

ле 0,2–2 мол.%), показало, что растворимость ионов неодима в тиогаллате свинца постепенно возрастает от состава без введения компенсирующего заряда к составам с Li и Na . Максимальная растворимость с введением калия возрастает в три раза. Несколько меньшая растворимость ионов неодима, чем у составов с калием, но большая, чем у составов с натрием, наблюдалась при введении Rb, Ce, Tl . Проведены также оценки растворимости ионов неодима и оптического качества кристаллов, в выращиваемый состав которых вводились галогениды щелочных соединений. Растворимость ионов неодима резко уменьшается в кристаллах, стоящих в ряду щелочных галогенидных соединений, при замене хлора бромом и йодом.

Растворимость ионов диспрозия в тиогаллате свинца при компенсации избыточного заряда различными одновалентными атомами щелочных элементов (K, Rb, Cs, Tl или их сульфидных соединений) почти не меняется, в отличие от опытов по растворимости неодима в тиогаллате свинца. Изменение растворимости ионов диспрозия в тиогаллате свинца при введении галогенидов щелочных элементов аналогично тому, как это происходит в кристаллах с неодимом, то есть растворимость ионов диспрозия резко уменьшается в ряду галогенидных соединений при замене хлора бромом и йодом.

В кристаллической структуре PbGa_2S_4 атомы двухвалентного свинца окружены восьмью атомами серы. Различают три положения ионов свинца в кристаллической решетке с различными длинами связей. При изоморфной замене ионов свинца ионами трехвалентного диспрозия они, так же как и ионы свинца, могут иметь три различных кристаллографических положения и формировать три различных оптических центра. Кроме того, введение в кристаллическую решетку щелочного металла для компенсации избыточного заряда приводит к изменению локального окружения РЗ-иона диспрозия и образованию дополнительных оптических центров с отличными спектроскопическими свойствами. Изменение длин связей между ионами диспрозия и серы можно получить, используя твердые растворы переменного химического состава на основе PbGa_2S_4 или вводя изоморфные примеси в каждый из элементов лазерной матрицы. Такой подход позволяет создавать в кристалле различные оптические центры и управлять оптическими свойствами РЗ-иона (шириной и положением максимумов линий поглощения и люминесценции), что позволяет изменять длину волны генерации и расширять диапазон излучения лазерного элемента.

Тиогаллат свинца имеет широкую область твердых растворов. Стехиометрический состав PbGa_2S_4 растворяет до 10 мол.% Ga_2S_3 по псевдобинарному разрезу $\text{PbS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, и имеется область твердых растворов по разрезу PbGa_2-S . При варьировании химического состава в тиогаллате свинца изменяются параметры решетки, расстояния между атомами серы и положения атомов свинца: Pb1, Pb2, Pb3 . Это

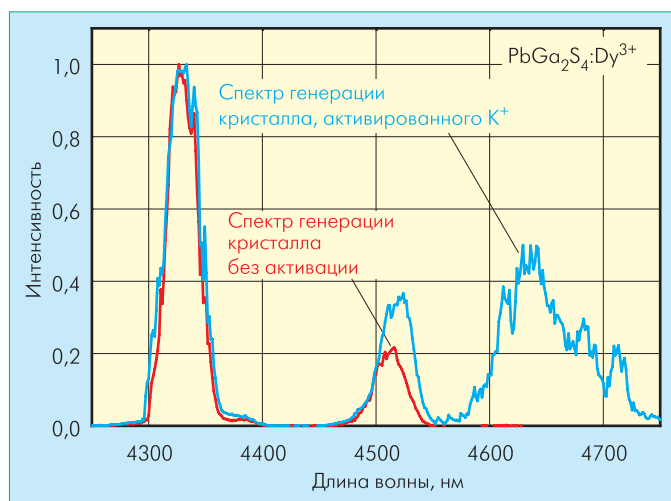


Рис.3 Спектры генерации ионов диспрозия в кристалле $PbGa_2S_4$ без дополнительной активации ионами калия и с дополнительной активацией

и приводит к изменению оптических центров ионов диспрозия и соответствующему изменению спектра люминесценции кристалла (рис.2). Как видно из рисунка, спектр люминесценции кристалла, дополнительно активированного калием, имеет более интенсивную люминесценцию в длинноволновой части спектра. Отметим, что в измеренной кинетике затухания люминесценции (для различных электронных уровней иона диспрозия) не наблюдалось компонентов, время жизни которых существенно отличалось бы, а измеренная кинетика была бы близка к одноэкспоненциальной. Это свидетельствует о достаточно близких вероятностях излучательного перехода для различных оптических центров иона диспрозия. На рис.3 показаны спектры генерации кристаллов $PbGa_2S_4$, активированных ионами диспрозия и измеренных в аналогичных условиях. Как видно из рис.3, в случае кристалла, дополнительно активированного калием, интенсивность генерации на длине волны 4,53 мкм выше, чем для неактивированного кристалла. Кроме того, наблюдается дополнительная линия

генерации на длине волны 4,65 мкм, которая отсутствует в неактивированном кристалле. Положение генерируемых длин волн показано на рис.2 стрелками.

Полученные результаты показывают, что введение дополнительных активаторов в кристаллы $PbGa_2S_4:Dy^{3+}$ не только позволяет изменять коэффициент вхождения ионов диспрозия в кристалл, но и дает возможность влиять на центральной состав этих ионов, управляя результирующим спектром люминесценции и генерации. Полученная генерация на длинах волн 4,33 мкм, 4,5 мкм и 4,65 мкм говорит о том, что кристалл $PbGa_2S_4:Dy^{3+}$ позволит реализовать широкополосную перестройку длины волны излучения лазеров в диапазоне 4,3–4,8 мкм.

Создание активных лазерных материалов переменного химического состава и возможность влияния на центральной состав ионов активаторов может стать новым направлением в разработке материалов с широкополосной перестройкой длины волны выходного излучения лазеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края, грант № 06-02-96633.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Doroshenko M.E.** et al. Comparative study of the lasing properties of self-Raman capable Nd^{3+} doped tungstates and molybdates under diode pumping. – *Optical Materials*, 2007, Vol.30, No.1, p.54.
2. **R.K.Route** et al. – *J. Crystal Growth*, 1975, Vol.29, p.125.
3. **C.Komatsu-Hidaka, T.Takizawa.** Phase diagram of the $CaS-Ga_2S_3$ system and melt growth of $CaGa_2S_4$ single crystals. – *J. Crystal Growth*, 2001, Vol.222, p.574.
4. **C.Komatsu, T.Takizawa.** Phase diagram of the $SrS-Ga_2S_3$ system and its application to the single-crystal growth of $SrGa_2S_4$. – *J. Crystal Growth*, 2000, Vol.210, p.677.