

# ДВУХФОТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ КРИСТАЛЛОВ $Y_3Al_5O_{12}$

**К.М. ИСМАИЛОВ**

Ошский технологический университет

**А.О. ОРМОНБЕКОВА**

Технологический университет «Дастан»

**К.О. ОСМОНАЛИЕВ**

Кыргызпатент

## 1. Введение

Исследование электронных возбуждений (ЭВ) широкощелевых диэлектриков является важной частью физики конденсированного состояния. Традиционно это направление включает большой класс объектов с относительно большой шириной запрещенной зоны, заметной долей ионности связи и умеренными величинами диэлектрической проницаемости. В щелочногалоидных кристаллах (ЩГК) и в кристаллах благородных газов были успешно сформулированы основные представления физики ЭВ. Однако по мере перехода к химически более сложным объектам выявились и новые аспекты. Они были связаны с усложнением характера химической связи, с усложнением структуры элементарной ячейки и т.п.

Рассматриваемые нами кристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  широко используются в практике как лазерные матрицы, в связи, с чем очень активно исследуются во многих лабораториях мира. Однако, физика ЭВ изучена недостаточно полно. Уже относительно давно были выделены полосы люминесценции предположительно собственной природы в  $Y_3Al_5O_{12}$ , а также обнаружено отсутствие четкой структуры экситонного поглощения [1].

Проявление экситонного поглощения в этих кристаллах, как выяснилось в дальнейшем, носит иной характер, чем это имеет место в простейших кристаллах с одно-или двухатомной элементарной ячейкой. Исследование урбаховского края фундаментального поглощения показало наличие в этих кристаллах сильного электрон-фононного взаимодействия, что согласовалось с предположениями об автолокализации экситонов в этих объектах, сделанными на основании исследования люминесценции кристаллов. В то же время в поведении автолокализованных экситонов (АЛЭ) проявились и отличие от своих аналогов в ЩГК- для экситонов, дающих коротковолновые свечения, отсутствовал рекомбинационный механизм сборки АЛЭ. Кинетика люминесценции исследовалась лишь эпизодически [1] и ограничивалась в основном фактическим уровнем; при этом, в отличие от кинетики затухания свечения АЛЭ в ЩГК, в рассматриваемых объектах затухание чаще всего не описывалось моноэкспоненциальным законом.

Целью настоящей работы было исследование ЭВ в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  с привлечением новых спектрально-селективных методов, включающих в первую очередь разработку методики двухфотонной спектроскопии (подробнее, см. [1]).

## 2. Методика эксперимента. Образцы

Установка состоит из тракта лазерного излучения и трактов измерения поглощения и люминесценции. Прямые методы измерения двухфотонного поглощения (ДФП) основаны на измерении пропускания. Известны два метода-метод двух источников и метод одного источника. Каждый из методов имеет недостатки и преимущества. В настоящей работе при исследовании спектров ДФП использовался относительный метод. Допустимость этого метода определяется линейностью параметров фокусировки и легко выносимыми поправками на показатель преломления. Абсолютные значения определялись из сравнения с эталоном, в качестве которого использовались данные [1] для ЩГК, полученные в условиях, позволяющих более точно учесть пространственные параметры пучка. Следует отметить, что именно неточность учета пространственных параметров приводит к низкой (>15-20%) точности абсолютных значений коэффициента ДФП. Точность относительных измерений составляла ~2% и достигалась одновременным измерением энергии входящего и выходящего лучей, что позволяло избежать влияния разброса лазерных импульсов по энергии, доходящего до 10%.

В тракте двухфотонного возбуждения (ДФВ) люминесценция регистрировалась импульсными методами, что позволило повысить спектральную чистоту регистрации в условиях присутствия рассеянного лазерного излучения. Сигнал с фотоэлектронного умножителя проходил через электронный ключ, выделяющий «окно регистрации» в задаваемый генератором момент времени, либо спектр люминесценции в заданный момент времени, либо временная зависимость импульса люминесценции в заданной точке спектра.

Кристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  проходили предварительную механическую обработку-резку и полировку. Для условий лазерных экспериментов были необходимы, кристаллы с продольным размером  $>8 \div 6$  мм., при этом для измерения ДФП необходимо было иметь полированные грани, а для измерения ДВФ дополнительно и полированную боковую поверхность (для работы достаточно было иметь кристаллы с поперечным сечением  $\geq 2 \times 1$  мм<sup>2</sup>).

## 3. Спектр двухфотонного поглощения $Y_3Al_5O_{12}$

На рис. 1 приведен спектр двухфотонного поглощения, полученный по методике, подробно описанной выше. Для удобства сравнения результатов одно- и двухфотонной спектроскопии, здесь и в дальнейшем спектры ДФП и ДВФ выражены в шкале  $E=2\hbar\omega$ , т.е. отображают энергию тех состояний, куда осуществляется переход в акте двухфотонного поглощения света.

Как видно из рисунка 1 спектр двухфотонного поглощения кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  занимает практически ту же спектральную область, что и спектр однофотонного поглощения - в области прозрачности  $\beta=0$  с точностью, по крайней мере до  $0,05$  см $\cdot$ Гвт<sup>-1</sup>. Приведенный на рис.1 спектр поглощения измерен впервые и фактически является первым спектром в области фундаментального поглощения  $Y_3Al_5O_{12}$ , измеренным прямыми методами. Действительно, даже все спектры однофотонного поглощения в этой области (исключая урбаховскую часть) получены косвенными методами посредством соотношений Крамерса-Кронига.

Спектр ДФП разделяется на две части: коротковолновую ( $\geq 8,9$  эВ), и длинноволновую ( $E \leq 8,9$  эВ). Коротковолновая часть спектра ДФП не зависит от

Двухфотонная спектроскопия электронных возбуждений  
кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$

температуры и представляет собой тем самым ДФП, обусловленное прямыми переходами. При этом спектр ДФП содержит уверенно воспроизводимую структуру, значительно превышающую экспериментальные погрешности. Природа особенностей этой части спектра ДФП не исследовалась.

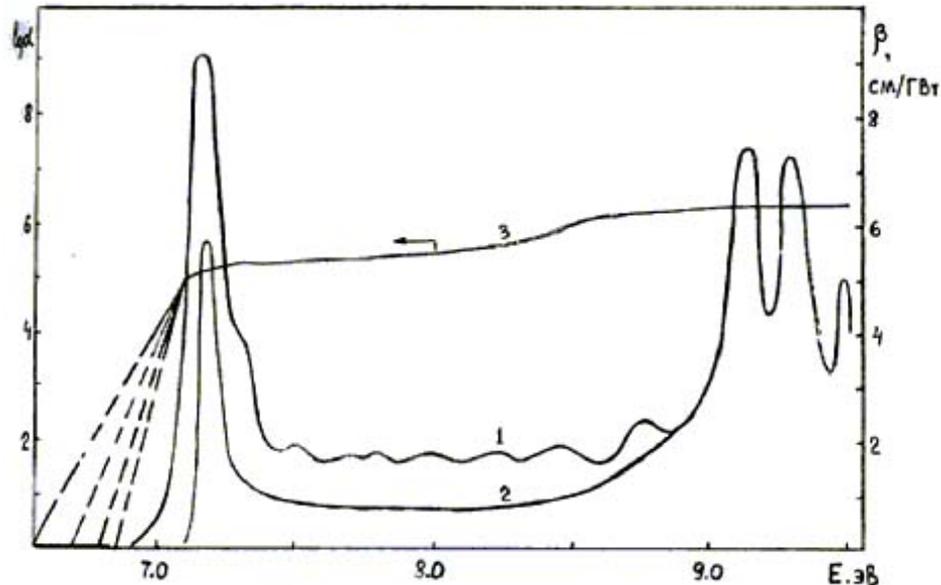


Рис. 1. Спектр ДФП кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  при 80 К (1) и 300 К (2).

Для сравнения приведен спектр однофотонного поглощения (3) по данным [1] в т.ч. и его урбаховская часть.

Длинноволновая часть спектра ДФП обладает рядом особенностей, выделяющих ее как самостоятельную часть спектра. Наряду с относительно низким уровнем значений  $\beta_2$  (исключая пик в области 7,2 эВ) и достаточно сильной температурной зависимостью ДФП, эта же область выделяется также тем, что в номинально - чистых кристаллах измерению ДФП мешают явления гистерезисного типа. При этом важно отметить, что явления гистерезисного типа характерны именно для этой области спектра энергий ЭВ, поскольку с одной стороны, как в области прозрачности, так и в т.н. коротковолновой области явлений гистерезиса не наблюдается, и с другой стороны мы не видим причин связывать гистерезисные явления с областью однофотонных энергий, поскольку в спектре остаточного поглощения ( $\alpha < 1 \text{ см}^{-1}$ ) не наблюдается каких-либо особенностей, выделяющих область спектра  $2\hbar\omega = 6,9 \div 8,9$  эВ. По-видимому, эти явления следует связывать с генерацией в длинноволновой части спектра ДФП свободных носителей. На эту мысль наводит тот факт, что лишь в кристаллах с большой концентрацией центров захвата (примесь  $Se^{3+}$ ) явлений гистерезиса не наблюдается, что и позволяет измерить соответствующую часть спектра ДФП, представленного на рис. 1

Наблюдаемое при этом нелинейное поглощение обладает всеми свойствами ДФП, позволяющими отличить его от других возможных нелинейных эффектов

[2]. Следует отметить также, что спектры ДФВ, отражающие (в отличие от спектров нелинейного поглощения) только энергию, поглощенную в двухфотонных процессах, не зависят от присутствия либо отсутствия явлений гистерезисного типа в спектрах поглощения. Это показывает, что в спектрах нелинейного поглощения кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  могут наблюдаться и иные, кроме ДФП явления, которые сами по себе не влияют на процессы ДФП, затрудняя, однако, прямое измерение соответствующих  $\beta_2$ .

Переходя, к анализу длинноволновой части спектра ДФП следует отметить, что по характеру температурной зависимости спектра вблизи края поглощения эту часть спектра ДФП можно было бы отнести к непрямоу ДФП (см. [3]), ширина непрямоу запрещенной зоны при этом 7,0 эВ. Это значение ширины запрещенной зоны попадает в интервал 6,9-7,1 эВ, определяемый из однофотонного правила Урбаха [1], что позволяет высказать предположение о непрямом характере нижайших электронных переходов кристалла  $Y_3Al_5O_{12}$ , как это делается в [4,5] для соответствующих кристаллов. Однако, в отличие от [4,5] температурно-чувствительная часть спектра ДФП имеет в целом существенно иной вид. В первую очередь это выражается в наличии пика при 7,2 эВ, а также в определенной структуре спектра в области 7,2-8,9 эВ. Отметим, что этот пик представляется не только в ДФП, но и в спектрах ДФВ даже в тех кристаллах, где не удается измерить длинноволновую часть спектра ДФП. Возможно, что в [6] также видны его следы.

Кристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  отличаются от объектов [4,5] тем, что в последних дно зоны проводимости имеет d-характер, в то время как в  $Y_3Al_5O_{12}$ , по-видимому, s-характер. Это может сыграть определенную роль в проявлении экситонных состояний в спектрах ДФП. Вторым отличием является значительно более сложная структура элементарной ячейки  $Y_3Al_5O_{12}$ , что также может привести к появлению особенностей в межзонной плотности состояний. Обе из указанных причин могут привести к появлению, как пика, так и структуры более мелкого масштаба в спектрах ДФП. Учитывая сложность и малую изученность проблемы, было бы преждевременно высказывать гипотезы относительно причин структурированности обсуждаемой части спектра ДФП. В то же время несомненно, что двухфотонные переходы в области спектра 6,9-8,9 эВ происходят с участием фононов.

Ранее отмечалось, что в исследованных кристаллах сложных оксидов значения  $\beta_2$  для непрямоу ДФП приближается к величинам, характерным для прямых двухфотонных переходов. В  $Y_3Al_5O_{12}$ , где также наблюдаются большие значения  $\beta_2$ , следует с осторожностью относиться к оценке вклада прямых и не прямых переходов в значениях  $\beta_2$  в области 7,1-8,9 эВ, тем более, что сложная электронная энергетическая структура открывает много возможностей для сосуществования обоих типов переходов (см. аналогичные рассуждения относительно однофотонных переходов [1]).

Общая структура, наблюдаемая в спектре ДФП, характерна, как будет видна в дальнейших исследуемых оксидах. Интересно отметить, что (как это видно из рисунка 1) структура спектра ДФП не отражается явно в каких-либо особенностях спектра однофотонного поглощения (кроме общего края фундаментального поглощения), также как наиболее характерная особенность однофотонного спектра поглощения в области 8 эВ- в спектрах ДФП.

Одно-и двухфотонные спектры поглощения представляют, таким образом, взаимодополняющую информацию об электронных энергетических структурах и характере спектра ЭВ.

4. Спектры двухфотонного возбуждения люминесценции  $Y_3Al_5O_{12}$ 

В работе исследовались спектры двухфотонного возбуждения люминесценции для полос 4,9 и 4,2 эВ- свечений экситонной и рекомбинационной (электронно-дырочной) природы. Спектры ДФВ для этих свечений приведены на рис. 2, где для сравнения приведены соответствующие спектры однофотонного возбуждения. Свечения, возбуждаемые в процессах ДФП легко идентифицируется по характерной зависимости от мощности лазерного излучения, полосы 4,9 и 4.2 эВ-по спектрам и кинетики затухания [7].

Спектры рис. 2 демонстрируют отличия одно - и двухфотонных спектров возбуждения: если для первых длинноволновой край формируется конкуренцией урбаховского «хвоста» края собственного поглощения и несобственного поглощения, то для вторых - краем спектра ДФП, отражающим начало электронных переходов. Для выявления «электронной» части в спектрах однофотонного поглощения приведен соответствующий спектр поглощения. Отметим также, что если спектры однофотонного возбуждения могут быть искажены влиянием поверхности кристалла, то спектры ДФВ являются в высокой степени спектрами объемного возбуждения.

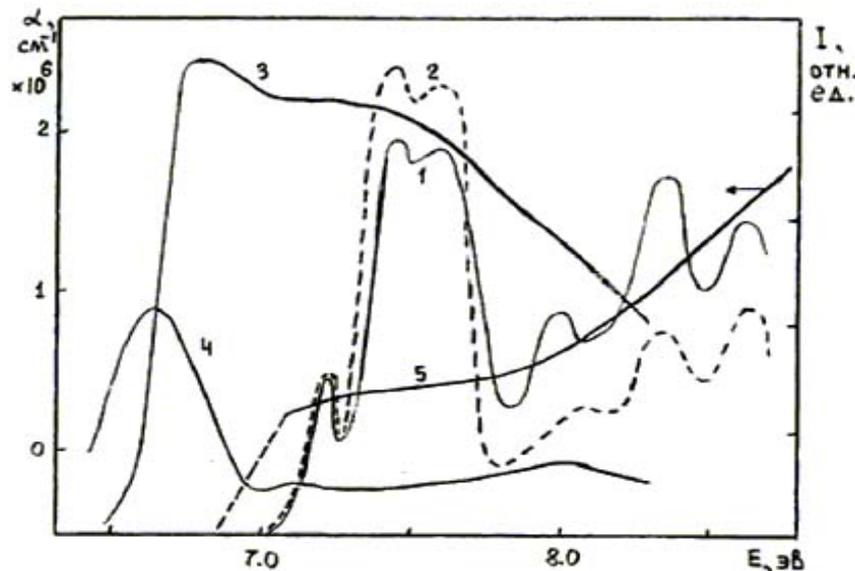


Рис. 2. Спектры ДФВ свечения  $Y_3Al_5O_{12}$  в полосе 4,9 эВ (1) и 4,2 эВ (2) при 80 К. Для сравнения приведены спектры однофотонного возбуждения свечений 4,9 эВ (3) и 4,2 эВ (4) также при 80 К и спектр поглощения при 300 К (5) по данным [1].

Спектры ДФВ на рис. 2 приведены при низкой температуре, когда обе полосы свечения еще не потушены. Обращает на себя внимание изменение в условиях ДФВ соотношения интенсивностей полос 4,9 и 4,2 эВ. В спектре ДФВ отчетливо выделяются две области ( $E < 7,8$  эВ), для которых соотношения интенсивностей люминесценции двух полос различается в 2 раза. При этом если в области энергий  $> 7,8$  эВ в спектрах люминесценции как при одно - так и при ДФВ соотношения

интенсивности полос одного порядка (что говорит о слабой зависимости этого соотношения от способа возбуждений), то в области  $E < 7,8$  эВ наблюдается сильное перераспределение интенсивностей в пользу полосы 4,2 эВ при переходе от одно-к ДФВ (см. рис. 2 и 3). На рис. 3 в иллюстративных целях приведены спектры люминесценции  $Y_3Al_5O_{12}$ , полученные при разных способах возбуждения. В условиях однофотонного возбуждения лишь в очень узком диапазоне энергии на краю урбаховского поглощения удалось реализовать условия, когда при 80 К полоса 4,2 эВ возбуждается с большей эффективностью [8]. В условиях ДФВ это реализуется в широкой области спектра от края поглощения до  $E = 7,8$  эВ. Эта область спектра выделяется уже в однофотонной спектроскопии как область преимущественного возбуждения экситонных процессов.

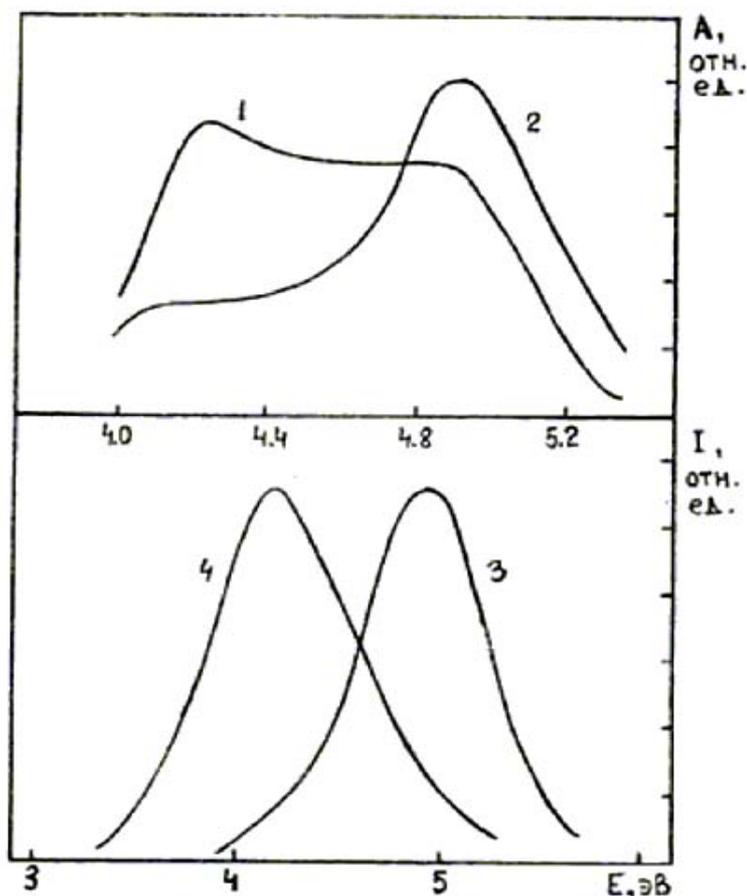


Рис. 3. Спектральное распределение амплитуд импульсов люминесценции  $Y_3Al_5O_{12}$  при ДФВ с  $E=7,7$  эВ (1) и  $8,04$  эВ при 80 К. Для сравнения приведены спектры люминесценции при однофотонном возбуждении с  $E=7,5$  эВ и  $E=6,7$  эВ (4).

Двухфотонная спектроскопия электронных возбуждений кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$ 

В спектрах ДФВ эта область (экситонная область - ЭО) спектра выделяется как область наиболее эффективного возбуждения процессов рекомбинационного характера. Действительно, в этой же области наиболее эффективно возбуждается наряду с полосой предположительно собственной люминесценции рекомбинационного типа также и свечение примесной рекомбинационной люминесценции ( $Se^{3+}$ ), эффективность возбуждения которой в ЭО при однофотонном возбуждении сильно замораживается при уменьшении температуры до 80 К (эффективность же возбуждения люминесценции  $Se^{3+}$  при тех же энергиях возбуждения в процессах ДФВ от температуры зависит слабо). Все это в совокупности показывает, что в ЭО в процессах одно-и ДФВ возбуждаются два разных типа состояний: в первых – экситонные и во вторых – электронно-дырочные. Таким образом, подтверждается вывод [8] о сосуществовании в ЭО двух различных типов ЭВ. Способ возбуждения позволяет актуализировать тот либо иной тип состояний в спектрах возбуждения.

Из рис. 2 видно, что в спектрах ДФВ проявляются особенности спектра однофотонного поглощения – обсуждаемое выше пороговое значение  $E=7,8$  эВ соответствует в однофотонных спектрах поглощения началу «ступеньки» в спектре  $\chi$  (порог типа  $M_0$ ). Наряду с этим в спектрах ДФВ выделяется и область энергий, соответствующая пику в спектре ДФП при 7,2 эВ. При этом в спектрах ДФВ наблюдается также слабый пик. Он, однако, исчезает в нормированных на  $\beta_2$  спектрах ДФВ (спектрах квантового выхода – см. рис. 4). В этих спектрах проявляется неоднородность свойств ЭВ, создаваемых в процессах ДФВ, и в ЭО: понижение «квантового выхода» свечений на краю спектра ДФВ в области пика ДФП указывает на наличие заметной подвижности у соответствующих ЭВ, о чем свидетельствует зависимость степени понижения «квантового выхода» от степени чистоты кристалла.

Исследование температурной зависимости времен затухания в полосах 4,9 и 4,2 эВ показало, что она не зависит от области спектра, где происходит ДФВ, что еще раз подтверждает вывод главы 3; внутрицентровом характере кинетики затухания люминесценции. Также не зависит от области спектра ДФП температурный ход интенсивности люминесценции (а значит и амплитуды импульсов люминесценции) в полосе 4,9 эВ. Для полосы 4,2 эВ наблюдается, однако отличие, в зависимости от того, происходит ли возбуждения люминесценции в ЭО либо в более коротковолновой области.

Рис. 5 демонстрирует кардинальное различие в температурной зависимости амплитуды импульсов люминесценции при возбуждении в разных областях спектра. Поскольку времена затухания при этом зависят от области возбуждения, то кардинальные различия будут и в температурной зависимости интенсивности люминесценции. При этом для коротковолнового возбуждения наблюдается типичный максимум в температурной зависимости, аналогично тому, как это имеет место при однофотонном [1] либо рентгеновском возбуждении, отражающий перераспределение с ростом температуры энергии из экситонной релаксации в рекомбинационную. Двухфотонное возбуждения в ЭО приводит к принципиально иной температурной зависимости – монотонно-спадающей с ростом температуры (это видно и из рис. 5, если учесть, что  $I \propto A \cdot \tau$  и температурную зависимость  $\tau$  из [9]).

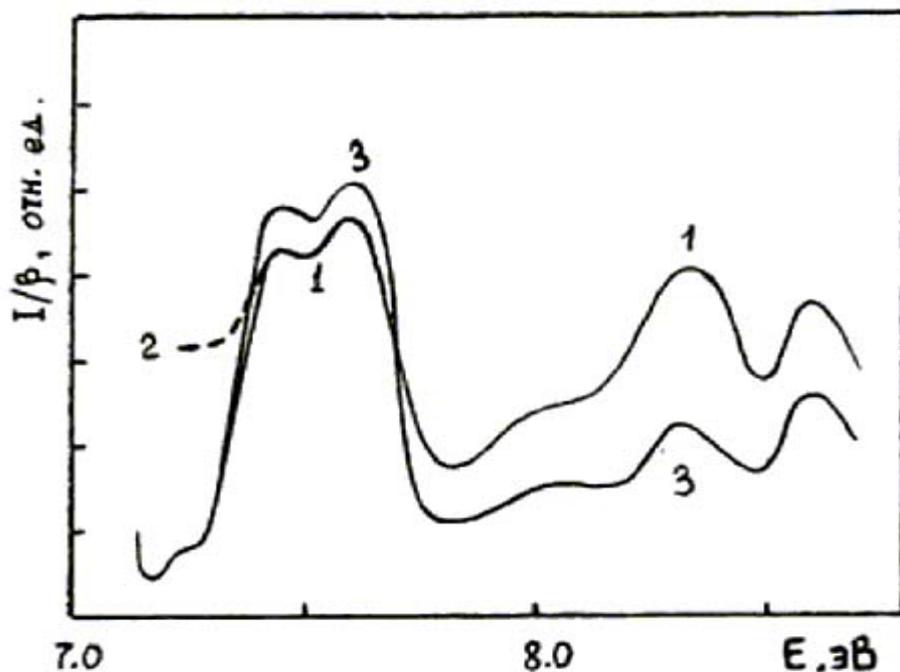


Рис. 4. Нормированные на ДФП спектры ДФВ сечений 4,9 эВ (1,2) и 4,2 эВ (3) кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}-Ce$  (1,3) и  $Y_3Al_5O_{12}$  (2) при 80 К.

### Заклучение

Таким образом, исследованием двухфотонного поглощения выявлены пороги прямого ДФП в  $Y_3Al_5O_{12}$  (8,9 эВ), и показана спектральная близость края двухфотонных переходов к краю однофотонных электронных переходов (параметр  $E_0$  в правиле Урбаха). Для этих же кристаллов выявлен преимущественный характер возбуждения рекомбинационного свечения в ходе ДФП в экситонной области спектра, а также различный характер возбуждения этих свечений выше и ниже порога 7,8 эВ, соответствующего началу интенсивных однофотонных переходов и определяющего коротковолновую границу экситонной области спектра.

Сопоставлением результатов одно-и двухфотонной спектроскопии ЭВ в  $Y_3Al_5O_{12}$  можно полагать, что при возбуждении в экситонной области спектра, релаксация осуществляется по двум независимым ветвям: экситонной и электронно-дырочной, которые могут быть актуализированы выбором способа возбуждения. В то же время релаксация в более высокоэнергетической области спектра носит электронно-дырочный характер и не зависит от способа возбуждения. В заключение отметим, что полученный экспериментальный материал позволяет уточнить ранее предложенную модель ЭВ в оксидах со сложной элементарной ячейкой [7.-9] и механизма, описывающей релаксацию ЭВ в условиях ветвления релаксации.

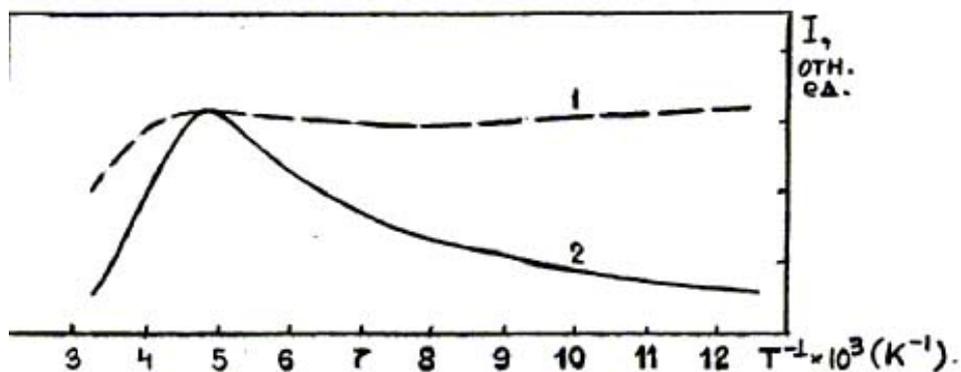


Рис. 5. Температурные зависимости амплитуд импульсов люминесценции  $Y_3Al_5O_{12}$  в полосе 4,2 эВ при ДФВ с  $E=8,04$  эВ (2) и  $E=7,3$  эВ (1).

## ЛИТЕРАТУРА

1. КУЗНЕЦОВ А.И., АБРАМОВ В.Н., МЮРК В.В., НАМОЗОВ Б.Р.- Труды ИФ АН Эстонии, 63 (1989), 19-42.
2. БАЛТРАМЕЮНАС Р.А., ВАЙТКУС Ю.Ю., ГАВРЮШИН В.И. – ЖЭТФ, 87, № 1(7), (1984), 74-83.
3. ГАВРЮШИН В., RACIUKAITIS G., КУБЕРТАВИЧУС В., KASLAUSKAS A., ПУЗОНАС Г.- ЖПС, 51, № 3 (1989), 503-513.
4. ШАБЛАЕВ С.И., ДАНИШЕВСКИЙ А.М., СУБАШИЕВ В.К.-ЖЭТФ, 86, № 6 (1984), 2158-2169.
5. EFENDIEV Sh., GAVRYUSHIN V., RACIUKAITIS G., PUZONAS G., KASLAUSKAS A., DARVISHOV N., SHAKHDAN S. – phys. stat.sol. (b), 156 № 2 (1989), 697-704.
6. РООЗЕ Н.С., АНИСИМОВ Н.А.- Труды ИФ АН Эстонии, 44 (1975), 163-171.
7. ISMAILOV K.M., KUZNETSOV A.I. MURK V.V. – Inter. Conf.: Luminescent detectors and transformes of ionizing radiation., LUMDETR 91, Riga, (1991), 6.
8. НАМОЗОВ Б.Р. Автореферат дис. к.ф.-м.н., Тарту, (1987), 16 стр.
9. ИСМАИЛОВ К.М., ОСМОНАЛИЕВ К.О.- Вестник ТУ «Дастан» № 3, (2001), 8-14.