

06.3;07

**ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НОВОГО ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ —
 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 : \text{Ti}^{3+}$**

© *И.М.Батяев, Ю.Г.Кобежиков*

Со времени создания первого перестраиваемого лазера на сапфире [1] интерес к нему не ослабевает. Этому способствует широкополосная люминесценция в красной и ближней ИК областях с квантовым выходом, близким к единице, и временем высвечивания 3.7 мкс. К этому следует добавить и другие привлекательные физико-технические параметры $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$, такие как: высокие фото- и термостабильность, отсутствие наведенного поглощения из возбужденного состояния, хорошо изученные превосходные свойства матрицы.

Методы выращивания активированных кристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$ хорошо разработаны, однако требуют специальных условий дорогостоящего оборудования. В этой связи перспективной альтернативой кристаллу служит стекло как материал для источников перестраиваемого когерентного излучения в ближней ИК области.

Впервые люминесценция Ti^{3+} в стекле была получена в работах [2-7]. Однако в этих работах матрица существенно отличалась от исходного сапфира из-за присутствия в ней щелочных металлов и, как следствие, сравнительно низкой концентрации Al_2O_3 . В настоящей работе было исследовано алюмометафосфатное стекло с концентрацией Al_2O_3 — 25% мас. Это максимальная концентрация Al_2O_3 в стекле, при которой практически весь алюминий координируется октаэдрически и при этом его недостаточно для кристаллизации стекла. Структурная роль атомов алюминия в стеклах отражена в работах [8-10]. Большинство исследователей склонны считать, что при небольших концентрациях Al_2O_3 атомы алюминия находятся в октаэдрическом окружении и выполняют функцию модификатора. В фосфатных стеклах присутствие ионов алюминия приводит к заметному укорачиванию полимерных фосфатных цепей, что в случае титанового стекла приводит к уменьшению степени ковалентности связи $\text{Ti}-\text{O}$. В качестве стеклообразователя использовался оксид фосфора P_2O_5 , так как среди лазерных стекол фосфатные являются лучшими лазерными материалами.

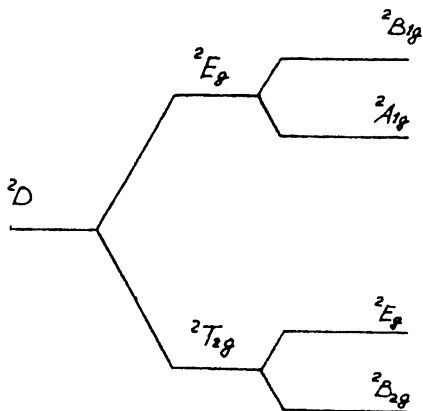


Рис. 1. Схема расположения энергетических уровней титана (III) в стекле $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

Синтез стекол производился в инертной среде при температуре 1300°C из шихты, содержащей метафосфат алюминия $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и оксид титана Ti_2O_3 . В зависимости от концентрации Ti^{3+} полученное стекло было от светло-синего до темно-фиолетового цвета.

Ион Ti^{3+} имеет $3d^1$ электронную конфигурацию, которой соответствует пятикратно вырожденное основное состояние 2D . В стекло Ti^{3+} входит, изоморфно замещая Al^{3+} , и находится в деформированных октаэдрах. Кубическая составляющая кристаллического поля (КП) расщепляет основное состояние 2D . Более слабая тетрагональная составляющая КП вызывает дальнейшее расщепление основного состояния ${}^2T_{2g}$. Кроме того, за счет спин-орбитального взаимодействия затем расщепляется нижний уровень 2E_g , а за счет динамического эффекта Яна-Теллера [11] расщепляется верхний уровень (рис. 1). Так как суммарное действие тетрагональной составляющей КП и спин-орбитального взаимодействия невелико, при комнатной температуре можно считать, что ион Ti^{3+} в матрице $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ характеризуется двухуровневой схемой. Таким образом, в спектре поглощения $\text{Al}(\text{PO}_3)_3:\text{Ti}^{3+}$ в видимой области наблюдается широкая полоса с максимумом, который приходится на $\lambda_1 = 590 \text{ нм}$, и характерным "плечом" с длинноволновой стороны (в области $\lambda_2 = 640 \text{ нм}$, рис. 2).

В соответствии с теорией кристаллического поля для d^1 -конфигурации наблюдаемые в спектре полосы отнесены нами к электронным переходам ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ и ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$.

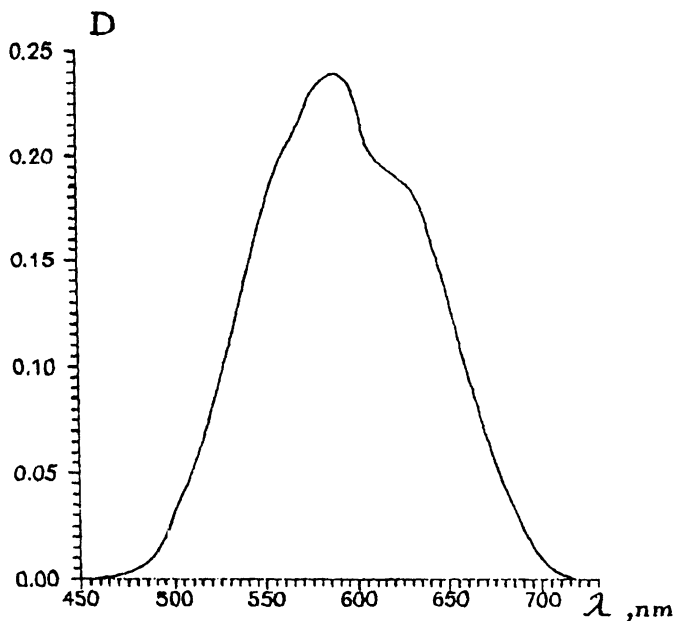


Рис. 2. Электронный спектр поглощения титана (III) в стекле $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

На основании данных ЭСП было определено значение параметра кристаллического поля ($10Dq$), равное $16\,949\text{ см}^{-1}$, и величина Яв-Теллеровского расщепления возбужденного уровня 2E_g на мультиплеты ${}^2B_{1g}$ и ${}^2A_{1g}$ — 1324 см^{-1} . По сравнению с кристаллами $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}^{3+}$ в стекле $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{:Ti}^{3+}$ наблюдается уменьшение значения параметра $10Dq$, что связано с возрастанием степени тетрагонального искажения хромофора $[\text{TiO}_6]$.

Изготовленные образцы стекла обладают интенсивной люминесценцией в области $700\text{--}1000\text{ нм}$. При концентрации Ti^{3+} — 0.5% мас. средняя длительность люминесценции составляет 10 мкс . При увеличении массовой доли до 1.5% время жизни возбужденного состояния сокращается почти в два раза. По всей видимости, это является следствием концентрационного тушения. В спектре люминесценции (рис. 3) при возбуждении гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632\text{ нм}$) при комнатной температуре наблюдается характерное “плечо” с коротковолновой стороны в области $\lambda = 800\text{ нм}$ и с максимумом в области $\lambda = 890\text{ нм}$. Хорошо видно, что при увеличении массовой доли с 0.5 до 1.5% “плечо” вырождается. Это подтверждает наше предположение о наличии концентрационного тушения.

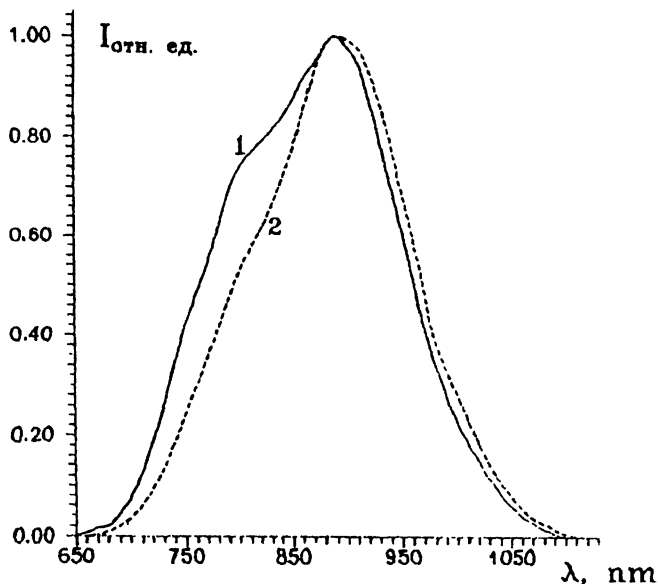


Рис. 3. Спектр люминесценции титана (111) в стекле $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ при концентрации активатора 0.5% мас.(1) и при концентрации 1.5% мас.(2).

Приведенные экспериментальные результаты показывают перспективность использования стекла $\text{Al}(\text{PO}_3)_3:\text{Ti}^{3+}$ в качестве активной среды твердотельных перестраиваемых лазеров. По своим физико-техническим свойствам это стекло превосходит наиболее распространенные лазерные стекла.

Важной отличительной особенностью полученного стекла является широкий диапазон люминесценции в ближней ИК области (полуширина полосы люминесценции $\Delta\lambda = 200$ нм), что превышает полуширину полосы люминесценции титана в других стеклообразных матрицах [1-7]. Это открывает возможность для создания нового перестраиваемого лазера на стекле с большим диапазоном перестройки генерации.

Список литературы

- [1] Moulton P.F. // Opt. News. 1982. N 6. P. 9.
- [2] Сузанов С.Б. Спектрально-люминесцентные свойства фосфатного стекла, активированного титаном (111) и неодимом (111). Автореф. канд. дис. СПб.: РГПУ, 1994.
- [3] Голодова И.В. Спектрально-люминесцентные и некоторые физико-химические свойства галлийфосфатных стекол, активированных ионами Ti^{3+} и Nd^{3+} . Автореф. канд. дис. СПб.: РГПУ, 1994.

- [4] Батяев И.М., Сузанов С.Б. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. В. 6. С. 1367-1370.
- [5] Батяев И.М., Голодова И.В. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 77. В. 1. С. 81-83.
- [6] Батяев И.М., Сузанов С.Б. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 10. С. 38-42.
- [7] Батяев И.М., Голодова И.В. // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. В. 3. С. 468-470.
- [8] Галант Е.И., Рейшахрит А.Л., Толстой М.Н. Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 31. В. 2. С. 266-269.
- [9] Михайлов В.И., Жукова Т.С., Артамонова Г.И. // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. В. 6. С. 718-735.
- [10] Гладушко О.А., Горбачев В.В., Зибарова Т.А. // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. В. 1. С. 113-115.
- [11] Nelson E.D., Wong J.V., Schowlow A.L. // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 298.

Поступило в Редакцию
15 февраля 1996 г.
