

УДК 666.295
УДК 621.373.826

О.Г.ГОРОДЕЦКАЯ, канд.техн.наук,
Г.А.СКРИПКО, канд.физ.-мат.наук,
Л.Е.ЗОЛОТАРЕВА, В.С.УРБАНОВИЧ,
В.Н.МЕЛЕШКО (БПИ)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ Cr^{3+}

Интерес к стеклам, активированным Cr^{3+} , как к возможным активированным средам твердотельных перестраиваемых лазеров, резко возрос после получения генерации на кристаллах александрита и гадолинийскандийгаллиевого граната, активированных Cr^{3+} [1,2].

Стекла по сравнению с кристаллами отличаются высокой технологичностью, однородностью, малыми потерями на поглощение и рассеяние, существенно меньшими ограничениями по объему. Все это позволяет резко расширить практическое применение перестраиваемых лазеров и улучшить их энергетические характеристики. Кроме того, стекла, характеризующаясь слабыми полями лигандов [3], позволяют естественным образом продвинуть область генерации на электронно-колебательном переходе ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ иона Cr^{3+} в более далекую ИК-область.

Настоящая работа посвящена исследованию стекол на основе алюмоборосиликатной системы $\text{RO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-RO-R}_2\text{O}$, где $\text{RO}_2\text{-SiO}_2, \text{ZrO}_2$; $\text{R}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$; RO-MgO, CaO, ZnO ; $\text{R}_2\text{O-Na}_2\text{O, K}_2\text{O}$. Количество активатора Cr_2O_3 варьировалось от 0,01 до 1,0 вес. %.

Стекла варились в газопламенной печи при температуре 1770 ± 20 К в корундизовых тиглях емкостью 100 мл. В качестве сырьевых материалов использовались обогащенный кварцевый песок и реактивы марки "х.ч.", "ч.д.а." Опытные стекла отличались технологичностью, хорошей провариваемостью и осветляемостью в заданном температурно-временном режиме варки.

Для создания благоприятных условий получения хрома в трехвалентном состоянии в шихту вводили мелко измельченный активированный уголь в количестве 8:1 по отношению к активатору. Готовая стекломасса отливалась в формы и отжигалась при температуре 800 К. Варку оптимальных составов стекол проводили в электрической печи в платиновом тигле с механическим перемешиванием платиновой мешалкой. Для приготовления шихт использовались синтетический кварц и химические реактивы марки "о.с.ч.". Для создания необходимых условий получения Cr^{3+} в электрической печи использовали более "мягкий" восстановитель — оксид олова SnO в количестве 5:1 по отношению к активатору.

Экспериментальные данные градиентной кристаллизации показали, что опытные стекла обладают высокой устойчивостью окраски (зеленой) в интервале температур 300–1500 К, интенсивность которого пропорциональна количеству введенного Cr_2O_3 . Установлена высокая стабильность стеклообразного состояния, отсутствие признаков кристаллических образований во всем интервале изменения температур и в пределах исследованных концентраций. Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии: стекла рентгеноаморфны во всем диапазоне температур и концентраций. На ИК-спектрах опытных стекол не обнаруживается появления новых полос поглощения; структурный мотив спектров остается без изменения.

В работе были измерены некоторые физико-химические характеристики опытных стекол, представляющие практический интерес при использовании их в качестве активных элементов твердотельных лазеров. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из таблицы следует, что синтезированные стекла обладают достаточно высокими физико-механическими, химическими и оптическими свойствами, позволяющими применять их в жидкостных охлаждаемых системах.

Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных стекол снимались на спектрофотометре фирмы "Beckman" и экспериментальной установке. Схема установки приведена на рис. 1. Энергетические характери-

Т а б л и ц а 1

Результаты исследования

Свойства	Номера состава					
	1	2	4	6	10	11
Температура начала размягчения, К	875	865	810	850	820	980
Тепловой коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹	54,8	50,2	46,9	49,0	56,1	50,4
Плотность, кг/м ³	2703	2545	2398	2458	2279	2513
Микротвердость, МПа	4282	4244	3904	3472	3248	3533
Химическая устойчивость, % ГОСТ 10134-62 к H_2O	0,05	0,30	0,02	0,17	0,05	0,35
Показатель преломления n	от 1,498 до 1,507					
Оптическая прочность, Вт/см ²	$\geq 2,3 \cdot 10^9$ при ($\tau_{\text{имп}} = 20$ нс)					

стики возбуждающего излучения измерялись импульсным вольтметром 7, сигнал на который подавался с фотодиода 6. Образец помещался в вакуумированный криостат с нагревателем на хладопровод, температура которого изменялась от 77 до 300 К. Спектрально-временные характеристики как возбуждающего излучения, так и люминесценции измерялись монохроматором 11 на основе спектрографа ИСП-51 с регистрирующим трактом 12, 13.

На рис. 2 представлены типичные спектры поглощения и люминесценции при комнатной и азотной температурах алюмоборосиликатного стекла с хро-

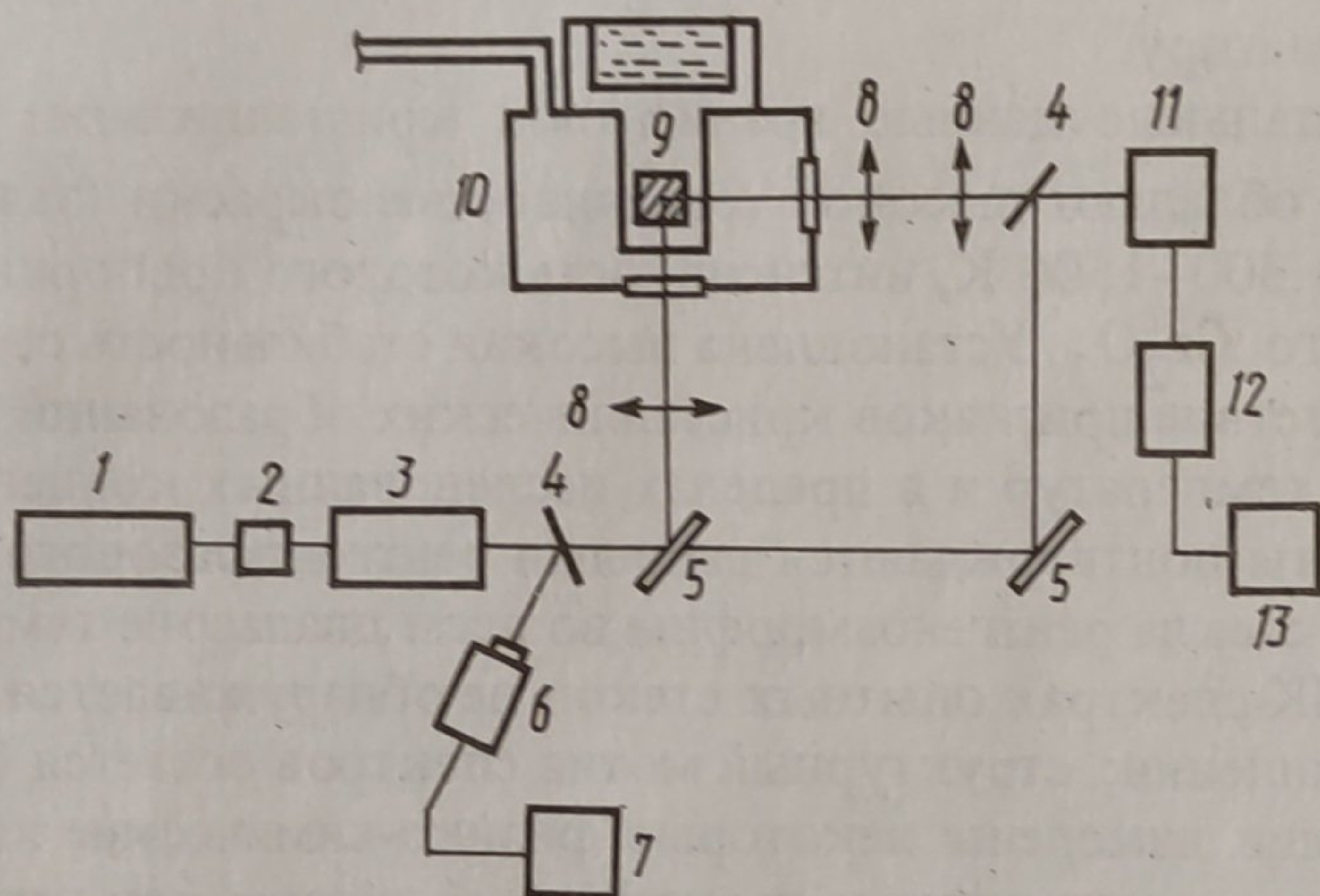


Рис. 1. Установка для измерения спектрально-люминесцентных характеристик при импульсном селективном возбуждении:

1 — лазер на ИАГ Nd^{3+} ; 2 — удвоитель на кристалле LiNbO_3 ; 3 — перестраиваемый лазер на красителе; 4 — делительная пластинка; 5 — поворотное зеркало; 6 — фотодиод ФД-24К; 7 — импульсный вольтметр В4-17; 8 — линза; 9 — исследуемый образец; 10 — термостат; 11 — монохроматор; 12 — фотоумножитель ФЭУ-83; 13 — запоминающий осциллограф С8-13.

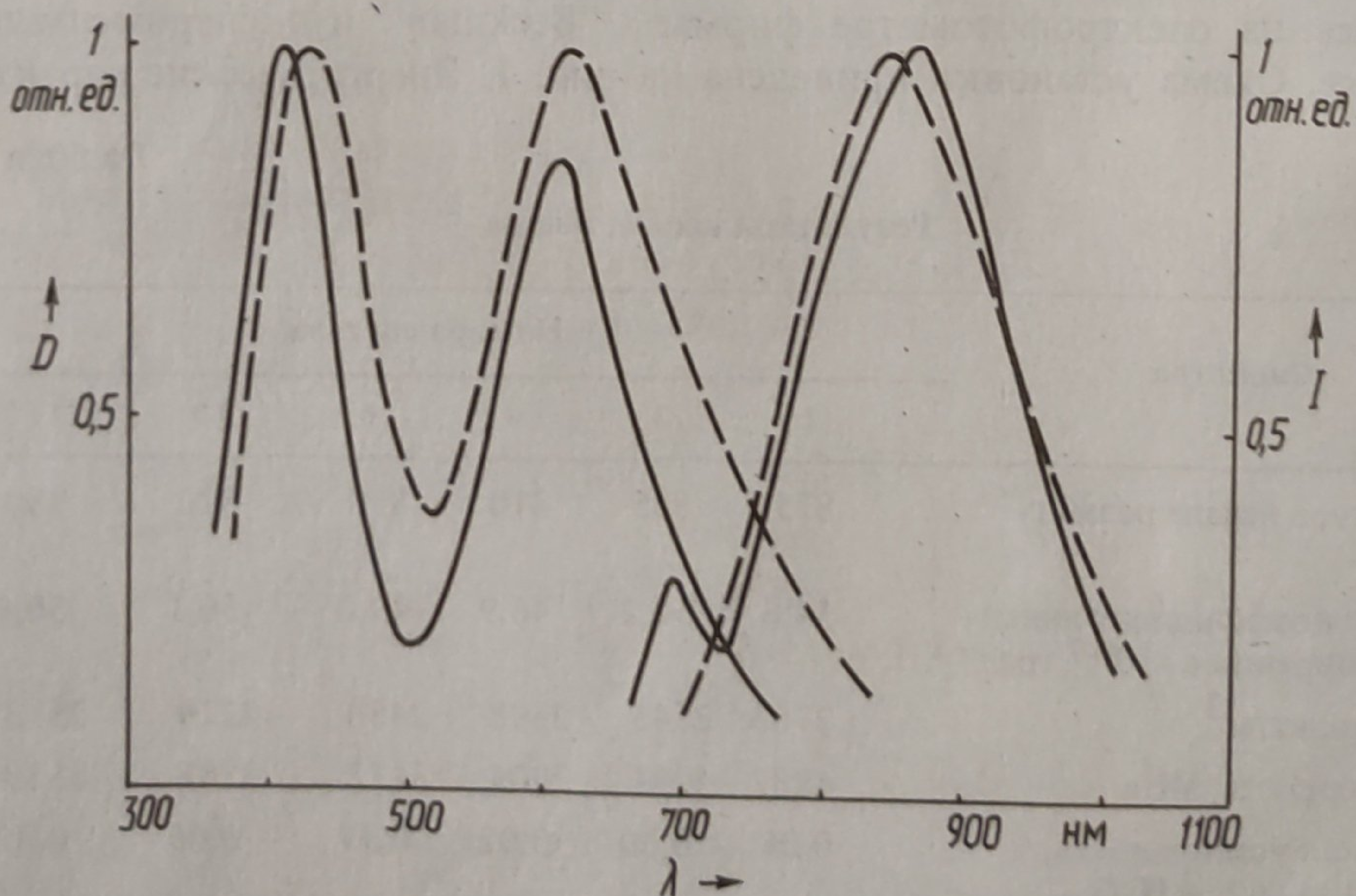


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции образца № 4 с Cr^{3+} (0,2%) при $T = 300 \text{ К}$ (---) и $T = 77 \text{ К}$ (—).

Характеристики полос поглощения и стационарной люминесценции Cr^{3+}
в исследуемых стеклах при $T = 300 \text{ K}$ (концентрация Cr_2O_3 0,2 %)

Но- мер со- ста- ва	Поглощение								Люминесценция				$\Delta E (^2E - ^4T_2), \text{см}^{-1}$	
	переход $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, нм				переход $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, нм				переход $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$, нм					
	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lambda_{0,5}$	$\lambda_{\text{мин}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lambda_{0,5}$	$\lambda_{\text{мин}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lambda_{0,5}$	$\lambda_{\text{мин}}$	$\Delta\lambda$		$\tau, \text{мкс}^{**}$
1	440	405	490	85	630	575	710	135	840	755	965	210	6,5 (23,0)	-832
2	435	395	480	85	605	530	690	160	835	740	955	215	4,5 (20,0)	-700
4	435	395	500	105	627	555	735	180	860	780	995	215	5,3 (24,0)	-1335
5	432	400	485	85	622	560	715	155	860	765	980	215	3,2 (15,0)	-1070
6	432	395	485	90	620	555	705	150	860	760	980	220	5,6 (23,0)	-979
7	455	415	515	100	640	575	730	155	880	785	1010	225	3,8 (14,0)	-1248
10	435	390	490	100	610	525	705	180	860	765	1005	240	2,3 (11,0)	-800
11	440	405	490	85	630	575	700	125	870	780	990	210	4,2 (19,0)	-887

* Возбуждение люминесценции осуществлялось на $\lambda = 600 \text{ нм}$.

** $\tau_{\text{люм}}$ соответствует уменьшению амплитуды в e раз, в скобках – в 10 раз.

мом для образца № 4. Характер спектров для остальных образцов такой же (отличие в положении и ширине полосы). Как видно из рисунка, спектр поглощения в видимой области имеет две широкие бесструктурные полосы, соответствующие электронно-колебательным переходам в Cr^{3+} между состояниями $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ и $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$. Люминесценция у всех стекол наблюдается в области 700–1100 нм, носит существенно неэкспоненциальный характер. Длительность ее меняется по спектру. Результат оценки квантового выхода люминесценции в канале $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ при $T = 300 \text{ K}$ для различных образцов лежит в интервале 5–12 %. Спектральные характеристики полос поглощения и люминесценции исследованных стекол приведены в табл. 2.

Анализ спектрально-люминесцентных характеристик и их температурной зависимости показал, что в действительности ионы Cr^{3+} в исследованных стеклах находятся в слабых полях. Это подтверждается отрицательным значением ΔE , где ΔE – энергетический зазор между бесфононными уровнями 4T_2 и 2E (см. табл. 2). Для всех исследованных составов ΔE лежит в пределах от -700 до -1250 см^{-1} .

На рис. 3, а представлена конфигурационная диаграмма иона Cr^{3+} , отражающая зависимость энергии электронов в основном (4A_2) и возбужденных (2E и 4T_2) состояниях от среднего расстояния R между лигандами и центральным ионом Cr^{3+} . Как поглощение, так и люминесценция на переходе $^4A_2 \leftrightarrow ^4T_2$ осуществляется в широких полосах; причем люминесценция происходит с характерным стоксовым сдвигом. При понижении температуры до 77 К в люминесценции четко проявляется острый пик в области 690 нм (см. рис. 2), обусловленный R_1, R_2 -линиями (переход $^2E_2 \leftrightarrow ^4A_2$). Это говорит о том, что конфигурационные кривые 4T_2 и 2E_2 пересекаются в точке 0 (см. рис. 3, а), отстоящей от бесфононной линии 2E на величину $\Delta E \geq kT$ при 77 К ($\sim 55 \text{ см}^{-1}$).

Измерение спектров люминесценции при импульсном селективном воз-

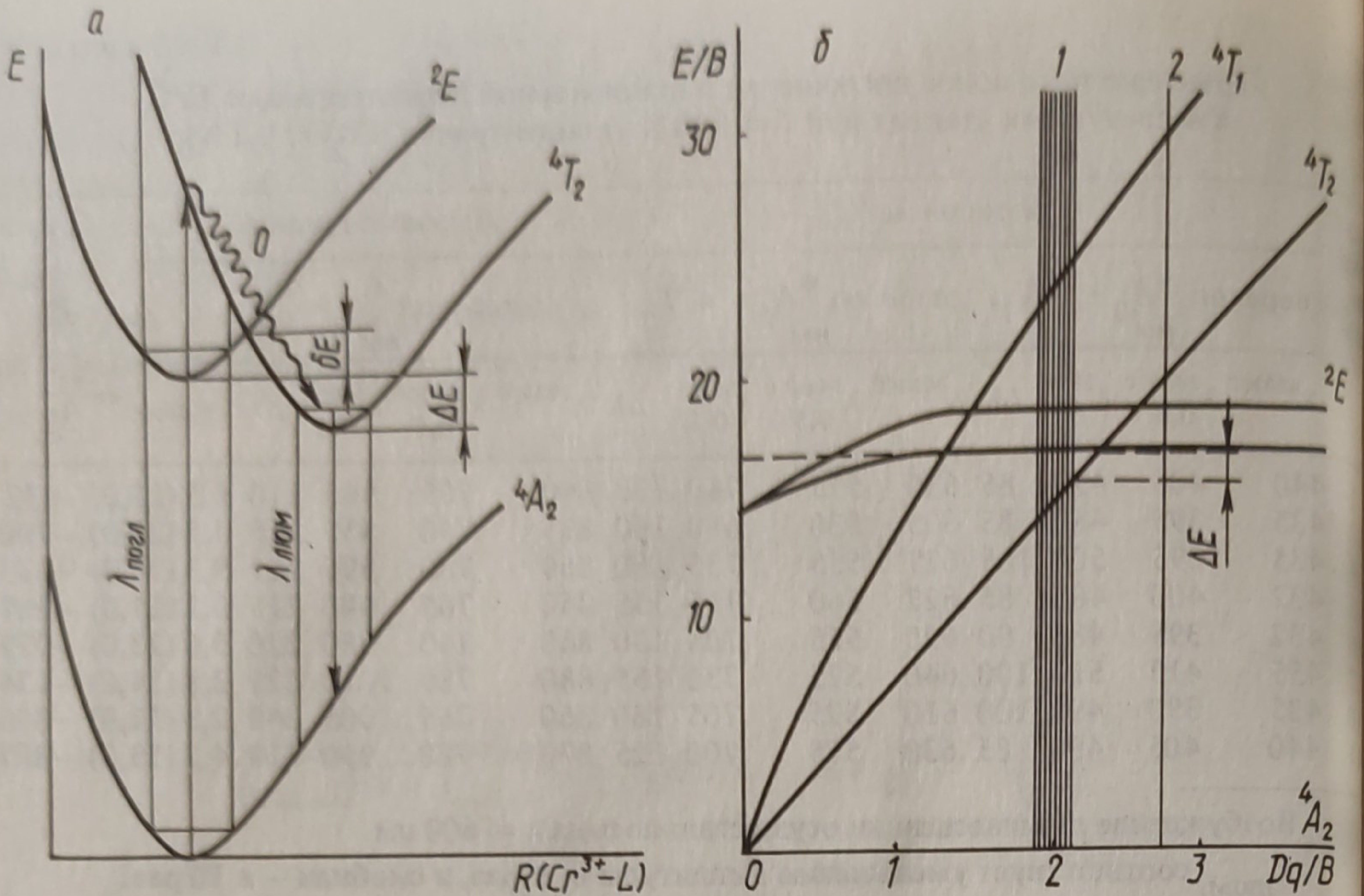


Рис. 3. Уровни энергии Cr^{3+} в слабом поле лигандов (а); зависимость относительного расположения уровней Cr^{3+} от силы поля (б) (1 – алюмоборосиликатное стекло; 2 – рубин).

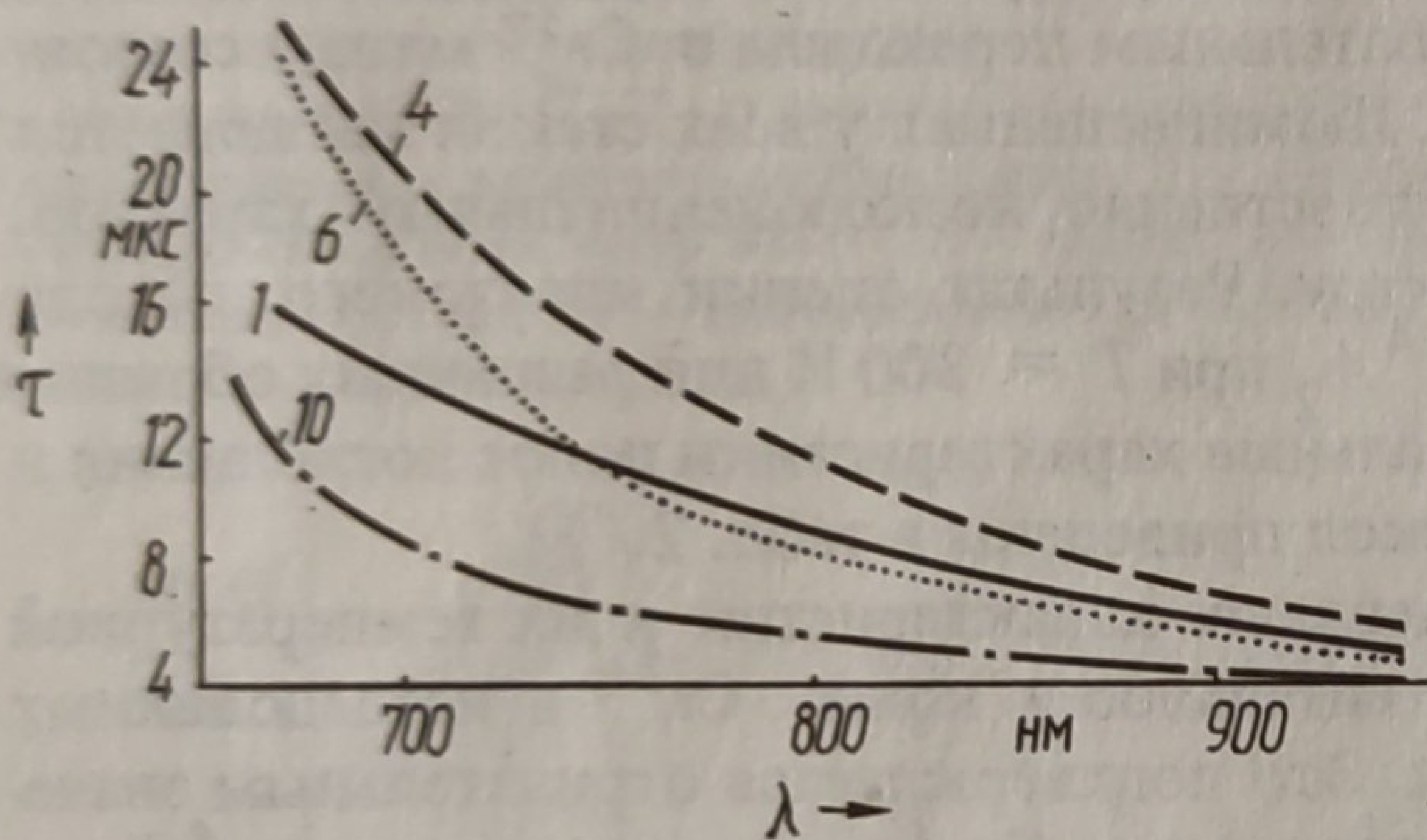


Рис. 4. Релаксационные спектры стекол с Cr^{3+} (0,2 %) при $T = 300 \text{ К}$. (Номера кривых соответствуют номерам составов.)

буждении позволило установить, что Cr^{3+} в исследуемых стеклах образует континуум центров, находящихся в "кристаллических" полях различной силы и по-разному действующих на центральный ион Cr^{3+} . Поэтому алюмоборосиликатные стекла с Cr^{3+} как система представляются на диаграмме Танабе-Сугано не как вертикальная линия (что характерно для кристаллов), а как достаточно широкая полоса с центром в области $Dq/B = 1,9-2,0$ (рис. 3, б). Многоцентровость исследуемой системы подтверждается температурной зависимостью спектров люминесценции и поглощения, а также релаксационными спектрами, т.е. зависимостью $\tau_{\text{люм}}$ от $\lambda_{\text{люм}}$.

На рис. 4 представлены релаксационные спектры, снятые при возбуждении второй гармоникой гранатового лазера ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $\tau = 10 \text{ нс}$). Длительность люминесценции более чем в 5 раз падает при переходе от коротковолнового крыла к длинноволновому. Такой характер затухания люминесценции при импульсном возбуждении приводит к деформации контура люминесценции

во времени, "голубому" сдвигу и обуславливает определенные отличия спектров люминесценции при стационарном ($\tau_{\text{возб.}} \gg \tau_{\text{люм.}}$) и импульсном ($\tau_{\text{возб.}} \ll \tau_{\text{люм.}}$) ее возбуждении.

Анализ экспериментальных результатов по синтезу и исследованию физико-механических и спектрально-люминесцентных характеристик предложенных стекол свидетельствует о потенциальной возможности использования их в качестве лазерных преобразователей для области 800–1000 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tunable laser performance in BeAl_2O_4 Cr^{3+} / J. C. Walling, H. P. Jensen, R. C. Morris, etc. — *Opt. Zett.*, 1979, v. 4, № 6, p. 182–183.
2. Перестраиваемый лазер на кристалле гадолинийскандийгаллиевого граната, работающий на электронно-колебательном переходе хрома / Е. В. Жариков, А. Н. Ильичев, С. П. Калитин. — *Квантовая электроника*, т. 10, 1983, № 9, с. 1916–1918.
3. Andrews L. I., Lempiński A. L. Mc Collum B. C. — *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, N 10, p. 5526–5538.