

Люминесценция Ti^{3+} в кварцевом стекле

Е.М.Дианов, В.Ф.Лебедев, Ю.С.Заворотный

Впервые наблюдалась $d-d$ -люминесценция Ti^{3+} при комнатной температуре в двойной системе Ti/SiO_2 . Легированное титаном кварцевое стекло синтезировано в стационарном лазерном факеле. Люминесцирующее состояние получено в результате создания кислородно-дефицитных центров при химическом взаимодействии Ti и SiO_2 . Сравнение спектров люминесценции и поглощения полученного стекла со спектрами кристалла $Al_2O_3:Ti^{3+}$ указывает на принадлежность полосы люминесценции $\lambda \sim 690$ нм ионам Ti^{3+} .

Ключевые слова: лазерный факел, легированное титаном кварцевое стекло, спектр поглощения, спектр люминесценции.

Для ряда областей квантовой электроники и особенно для волоконной оптики кварцевое стекло является более распространенным, чем кристаллы, материалом. В связи с этим по-прежнему актуальна задача поиска легирующих ионов, приводящих к образованию люминесцирующих центров в стекле, перспективных для создания новых лазерных сред. Для видимого спектрального диапазона такими легирующими добавками могут быть ионы переходных металлов.

В настоящей работе продолжено начатое в [1, 2] исследование легированного титаном кварцевого стекла, синтезированного в лазерном факеле. Ранее стекло изучалось методами абсорбционной, люминесцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния [3–6]. Из спектров КР следовало присутствие в стекле точечного титана в виде комплексов $Si-O-Ti$ [3], а также аморфность матрицы. Спектры поглощения в диапазоне 225–460 нм измерялись при пространственном разрешении $\sim 0.2-0.3$ мм [4, 5], определяемом диаметром зондирующего излучения; в диапазоне 190–900 нм оно составляло ~ 6 мм [6]. В УФ диапазоне была зарегистрирована характерная для лазерного кристалла $Al_2O_3:Ti^{3+}$ с высоким (относительно иона Ti^{4+}), содержанием ионов Ti^{3+} полоса поглощения в диапазоне 260–280 нм. Спектр поглощения в видимом и ближнем ИК диапазоне проявлялся в виде бесструктурной полосы [6].

При возбуждении лазерным УФ излучением с длиной волны ~ 257 нм (вторая гармоника непрерывного Ar^+ -лазера) областей стекла с малой концентрацией титана были зарегистрированы две полосы люминесценции, расположенные в УФ части спектра ($\lambda = 280$ и 380 нм) [4, 5]. Возбуждение в характерную для ионов Ti^{3+} полосу поглощения 490 нм [6] позволило обнаружить очень слабую люминесценцию в области 600 нм (положение максимума точно определить не удалось).

В результате проведенных исследований было установлено, что при химическом взаимодействии Ti и SiO_2

образуются неизвестные ранее, обладающие люминесценцией кислородно-дефицитные центры. Однако имеющихся экспериментальных данных недостаточно для сопоставления их состава с какими-либо известными валентными состояниями Ti , поэтому значительный интерес представляет исследование наличия в таком стекле люминесцирующих центров, включающих титан с электронным состоянием, подобным иону титана Ti^{3+} (состояние $3d^1$) в лазерном кристалле $Al_2O_3:Ti^{3+}$.

Легированное титаном кварцевое стекло представляло собой полированную пластину с размерами $\sim 4 \times 10$ мм и толщиной ~ 0.45 мм. Стекло отличалось неоднородностью распределения весовой концентрации титана в диапазоне от десятых долей до 1–2 % [3]. Зоны с большей концентрацией титана имели более интенсивную окраску. Зоны окраски располагались в виде полос вдоль четырехмиллиметровой стороны пластинки перпендикулярно десятимиллиметровой стороне; последняя была параллельна оси роста стекла в лазерном факеле [4, 5]. Для сравнительных спектральных исследований использовалась также пластина корунда с титаном размерами $\sim 10 \times 10$ мм и толщиной ~ 1 мм.

Спектры пропускания измерялись с помощью спектрофотометра Lambda 900 (Perkin – Elmer). Люминесценция возбуждалась при комнатной температуре излучением второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) Nd:ИАГ-лазера, работавшего в режиме модулированной добротности с частотой 1.2 кГц и длительностью импульса ~ 200 нс. При исследовании люминесценции легированного титаном стекла пучок лазера с помощью длиннофокусной ($F \sim 10$ см) линзы преобразовывался в слаборасходящийся пучок диаметром ~ 1 мм и направлялся на торец пластинки (0.45 мм) вдоль четырехмиллиметровой стороны. Изображение хорошо видимого глазом излучения люминесценции в виде столба с размерами $1 \times 4 \times 0.45$ мм проецировалось на щель монохроматора. Аналогичная схема применялась и при изучении люминесценции кристалла $Al_2O_3:Ti^{3+}$.

Спектр поглощения легированного титаном кварцевого стекла характеризуется мощным ультрафиолетовым крылом, двумя полосами поглощения в видимой части спектра (~ 500 и ~ 680 нм) и поглощением в виде бесструктурного «хвоста», простирающегося вплоть до

Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики РАН, Россия, 117769 Москва, ул. Вавилова, 38; эл. почта: vfeb@fo.gpi.ru

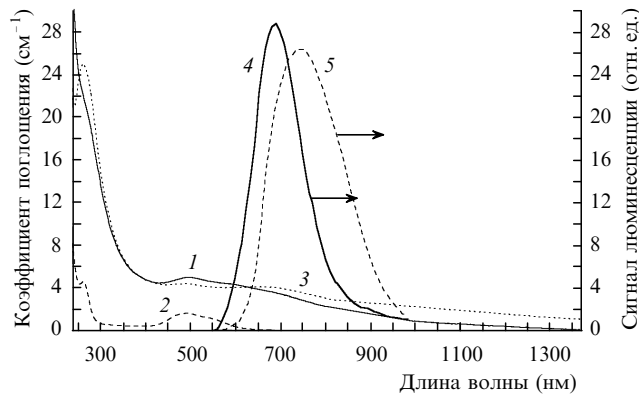


Рис.1. Спектральное распределение коэффициента поглощения (1, 2) и спектры люминесценции (4, 5) легированного титаном кварцевого стекла (1, 4) и кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ (2, 5), а также разностный спектр поглощения (в отн. ед.) сильно- и слабоокрашенных областей стекла (3).

$\lambda \sim 1300$ нм (рис.1, кривая 1). На разностном спектре поглощения, полученном вычитанием друг из друга спектров для слабо- и сильноокрашенных частей образца стекла (рис.1, кривая 3), положение максимумов полос проявляется более отчетливо. Кроме того, на разностном спектре видна полоса поглощения 270 нм. Основное различие в спектрах поглощения стекла и кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ заключается в наличии в стекле дополнительного, слабоструктурированного интенсивного поглощения в более длинноволновой по отношению к полосе в районе 500 нм части спектра.

Измеренная интенсивность люминесценции для титано-силикатного стекла оказалась приблизительно в 800 раз слабее, чем для кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$. При этом полоса люминесценции стекла имеет меньшую ширину и сдвинута в коротковолновую область спектра (максимум в районе 690 нм) (рис.1, кривая 4).

Необходимо отметить, что приведенные на рис.1 спектры поглощения и люминесценции не относятся к одной и той же области стекла и не могут быть привязаны к конкретной концентрации ионов титана. Это связано с тем, что в исследованных областях стекла весовая концентрация титана распределена неоднородно и находится в диапазоне $\sim 0.1 - 0.5\%$, и с тем, что при измерениях спектров поглощения и люминесценции имело место большое различие в размерах зондирующего излучения. Из рис.1 видно значительное перекрытие полосы люминесценции стекла с полосой поглощения. Это объясняет тот

факт, что смещение луча возбуждающего излучения от областей стекла с большим содержанием титана и, соответственно, большей интенсивностью окраски к области с меньшей концентрацией вызывало рост интенсивности наблюдаемой люминесценции.

Из приведенных на рис.1 спектров следует, что, несмотря на принципиальное различие в матрицах стекла (структура из четырехкоординированного по кислороду атома кремния) и кристалла Al_2O_3 (шестикоординированный по кислороду атом алюминия), присутствие иона титана характеризуется полосами поглощения и люминесценции, расположенными в аналогичных спектральных диапазонах. По-видимому, это связано с тем, что при малых концентрациях титан, замещая кремний в сетке стекла, образует, как и в кристалле Al_2O_3 , шестикоординированные комплексы. Смещение полосы люминесценции в более коротковолновую часть спектра в рамках широко применяемой и для стекол теории кристаллического поля должно означать большую силу кристаллического поля матрицы кварцевого стекла по сравнению с корундом.

Таким образом, показана возможность образования в легированном титаном кварцевом стекле центров окраски, аналогичных центрам окраски лазерного кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$. Более точное сопоставление спектров поглощения и люминесценции и, следовательно, более точная оценка сравнительной эффективности люминесценции стекла и кристалла может быть получена при исследовании стекол, синтезированных различными способами, обеспечивающими более однородное распределение титана в матрице. При этом для снижения потерь излучения на перепоглощение в полосе люминесценции концентрация титана должна быть меньше, чем в исследованных образцах.

Авторы благодарны В.В.Набатову за предоставление образца кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$.

1. Dianov E.M., Koryakovskiy A.S., Lebedev V.F., Marchenko V.M., Prokhorov A.M. *Sov. Lightwave Comms*, **2**, 79 (1992).
2. Лебедев В.Ф. *Квантовая электроника*, **24**, 89 (1997).
3. Лебедев В.Ф., Марченко В.М., Мельник, Н.Н., Мызина В.А. *Квантовая электроника*, **23**, 633 (1996).
4. Лебедев В.Ф., Медведков О.И. *Квантовая электроника*, **25**, 137 (1998).
5. Лебедев В.Ф., Медведков О.И. *Квантовая электроника*, **25**, 142 (1998).
6. Lebedev V.F., Nabatov V.V. *Proc. XVIII Intern. Congr. on glass* (San Francisco, 1998, E5: Glass Properties IV, p.30).

ПОПРАВКА

А.Н.Ткачев, С.И.Яковленко. О замедлении рекомбинации в ультрахолодной лазерной плазме («Квантовая электроника», 2000, т. 30, № 12, с. 1077 – 1079).

В статью допущена следующая опечатка: на с. 1079 в правой колонке на 1-й строке сверху вместо «... на несколько порядков меньше...» следует читать «... на несколько порядков больше...».