

Ti³⁺ 离子掺杂浓度与 Ti : Al₂O₃ 晶体的光谱畸变

刘建华 邓佩珍 干福熹

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

摘要 通过室温下掺杂浓度为 0.03~0.45 wt-% 范围的 Ti : Al₂O₃ 晶体的偏振激发光谱, 荧光光谱和吸收光谱的测量, 从实验上确信, Ti³⁺ 在 Al₂O₃ 基质晶体中不易形成 Ti³⁺ 离子对。并且发现, 随着 Ti³⁺ 离子掺杂浓度的提高, 偏振激发光谱发生了(1)肩/峰强度比增加和(2)长波展宽现象, 而相应波段的吸收光谱却未发现这种浓度效应导致的线型畸变。

关键词 Ti : Al₂O₃ 晶体光谱

1 引言

Ti : Al₂O₃ 晶体的可调谐激光特性, 使之成为目前最重要的固体激光介质, 单程增益达 32 dB 的 Ti : Al₂O₃ 晶体业已取得成功^[1], 这使得高掺杂浓度的 Ti : Al₂O₃ 晶体在大功率激光系统中的作用变得越来越重要。但是, 随着晶体掺杂浓度的增加, 许多不利因素也在增加, 如红外吸收、晶体均匀性等等。而这种掺杂浓度的增加是否会导致晶体中心离子光谱的变化, 是一个值得关心的问题。因为中心离子 Ti³⁺ 处于三方畸变的八面体晶体场中^[2], ²D 态分裂的上下能级间的跃迁 ²E_g → ²T_{2g} 成为解除了宇称禁戒的电偶极跃迁。因而, Ti³⁺ 离子间的电偶极长程作用是否使 Ti³⁺ 离子形成离子对 (ion pairs) 从而改变其光谱结构, 就象在红宝石中 Cr³⁺ 离子那样产生离子对线 N₁, N₂ 等等。并且这些变化在室温下能否观察得到, 这就是本文研究的问题。

2 实验及结果

本文分别对五块不同掺杂的样品测量了其偏振激发光谱和近红外荧光光谱, 并对一具有浓度梯度的样品测量了不同浓度部位的偏振吸收光谱, 如图 1~3 所示。偏振方向平行于晶体的光轴 c 方向 (E // c)。有关实验数据分列于表 1, 表 2 中。

吸收光谱由 Perkin-Elma, λ-9 型分光光度计测得, 激发光谱由 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪测得, 荧光谱由 Ar⁺ 离子激光 488 nm 泵浦, 经光栅单色仪, 光电倍增管由 X-Y 记录仪记录。由于仪器响应范围的限制, 监测荧光取为 710 nm。因为 Ti³⁺ 离子在 Al₂O₃ 晶体中是宽带发光, 710 nm 与峰值的 780 nm 荧光属于同一发射带, 因而监测 710 nm 荧光所得到的激发光谱与监测 780 nm 的等价。偏振荧光谱由氩离子 488 nm 激光输出作为泵浦源, 经单色仪分光后, 由光

电倍增管放大输出,在 X-Y 记录仪上记录。荧光谱经过了标准钨带灯校正。

样品掺杂浓度 N ,由晶体吸收光谱的峰值吸收系数 α_{488} 根据经验公式^[3]

$$N = 0.062 \cdot \alpha_{488} \quad (1)$$

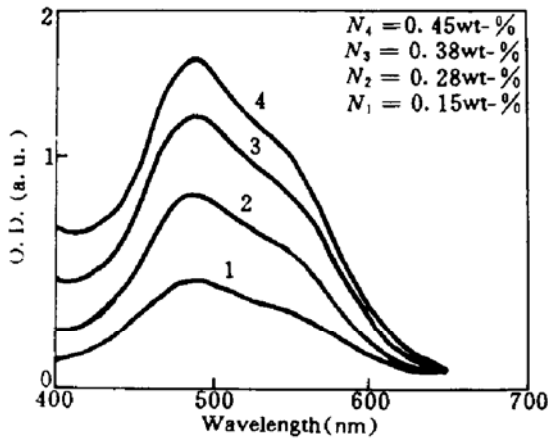


Fig. 1 Polarized absorption spectra of a Ti : Al₂O₃ crystal with a gradient Ti³⁺ ion concentration distribution along the *c* axis of the crystal

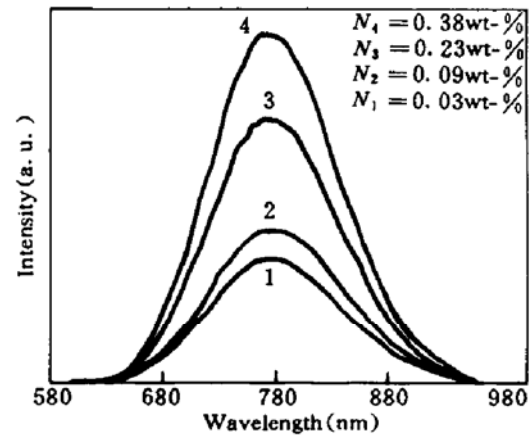


Fig. 2 Polarized fluorescence spectra of Ti : Al₂O₃ crystals with different Ti³⁺ ion concentrations

Table 1 Polarized absorption spectral data of samples with a gradient and a uniform concentration distributions, respectively

No.	α_{488} (cm ⁻¹)	N (wt-%)	$\alpha_{560}/\alpha_{488}$	$\Delta\lambda_{P-1/2P}$ (nm)
1	2.48	0.15	0.61	81.0
	2.70	0.17	0.61	78.9
	2.92	0.18	0.62	81.3
	4.50	0.28	0.61	79.9
	6.13	0.38	0.62	80.1
	7.24	0.45	0.64	83.4
2	3.74	0.23	0.61	81.4

$\Delta\lambda_{P-1/2P}$ represents the halfwidth of the FWHM of the fluorescence spectra at the longer wavelength side

Table 2 Polarized excitation spectral data of samples with different doped concentrations

No.	α_{488} (cm ⁻¹)	N (wt-%)	$\alpha_{560}/\alpha_{488}$	$\Delta\lambda_{P-1/2P}$ (nm)
1	0.49	0.03	0.92	83
2	1.34	0.09	0.92	84
3	3.40	0.22	0.98	97
4	3.74	0.23	0.99	98
5	6.00	0.38	1.01	111

$\Delta\lambda_{P-1/2P}$ represents the halfwidth of the FWHM of the fluorescence spectra at the longer wavelength side

3 分 析

3.1 吸收光谱

从图 1 可看出,随着浓度的增加,吸收光谱保持了其一峰一肩的结构,由表 1 所列出的数

据可得出,无论是浓度梯度样品还是均匀样品,吸收光谱的肩/峰比变化不明显,保持约 0.6,而且光谱低能边的半宽度 $\Delta\lambda_{P \rightarrow \frac{1}{2}P}$ 几乎不变。这说明除了吸收光谱的强度外, Ti^{3+} 离子的掺杂量对吸收光谱的结构影响不大。

3.2 荧光谱

图 2 绘出了不同掺杂浓度块样的校正荧光谱。从图中也可看出,荧光谱保持了其宽带特性,也未出现畸异结构。

上述结果表明,在室温下,随着 Ti^{3+} 离子掺杂浓度的增加,晶体吸收光谱和荧光光谱未有明显畸变,说明在本实验的样品浓度范围内,没有出现 Ti^{3+} 离子对。值得一提的是,就作者所知,本文中的样品浓度上限是已有报道的浓度数据中最大的。这与 Cr^{3+} 离子掺杂的红宝石晶体中的在 Cr^{3+} 掺杂量仅约 0.05 at.-% (0.18wt.-% Cr_2O_3) 时便出现了 Cr^{3+} 离子对线^[3]的情况完全不同。对 $Cr^{3+}:Al_2O_3$ 晶体,由于 R 线产生于自旋禁戒的 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃迁,一种被称之为交换耦合(exchange coupling)的作用 $JS_1 \cdot S_2$ ^[4],将 Cr^{3+} 离子结合成不同类型的离子对,从而产生诸如不同近邻的 Cr^{3+} 离子产生的 N_2, N_1 线^[5,6]。

而对 $Ti:Al_2O_3$ 晶体, Ti^{3+} 离子的能级间由于是自旋允许的电偶极子跃迁 ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$,因而具有非常短的(3.2 μs)上能级寿命^[2],加上由于强烈的自旋-晶格耦合的挠动致使受激的 Ti^{3+} 粒子不能被有效地束缚在上能级,因而当两个 Ti^{3+} 离子靠近时,不能形成一种相对稳定的电子云束缚体。激发态在 Ti^{3+} 离子之间的迁移只是一种单向的(unidirectional)行为,即由激发态离子向基态离子迁移,因而不能形成稳定的 Ti^{3+} 离子对。

由于 Ti^{3+} 离子在 Al_2O_3 晶体中的分凝系数很小^[7],因而要达到浓度大于 0.45 wt.-% 的 Ti^{3+} 离子的均匀掺杂晶体已是非常困难的,我们可以确信,在 Al_2O_3 基质中, Ti^{3+} 不易形成离子对。

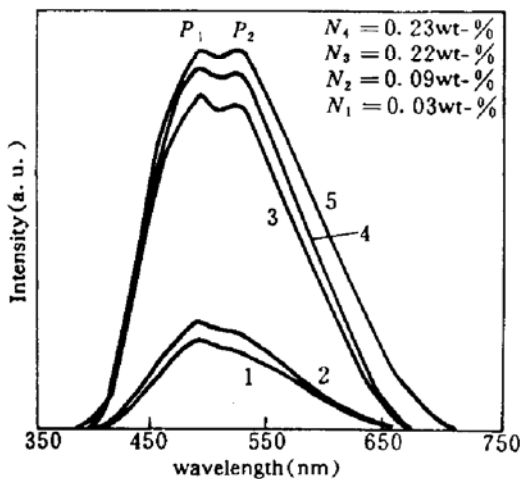


Fig. 3 Polarized excitation spectra of $Ti:Al_2O_3$ crystals with different Ti^{3+} ion concentrations, monitored at 710 nm

3.3 激发光谱

从图 3 上可看出随着 Ti^{3+} 浓度的增加,710 nm 荧光的激发光谱发生了两个明显的变化,即长波扩展和肩/峰强度比的增加。从表 2 的数据可发现,光谱低能边的半宽度 $\Delta\lambda_{P \rightarrow \frac{1}{2}P}$ 由最低浓度的 83 nm 增加到了最高浓度的 111 nm,而肩/峰比由 0.9 达到甚至超过 1。这与吸收光谱肩/峰比保持不变是不相同的。激发光谱的肩/峰比随 Ti^{3+} 掺杂量的变化,使得肩位波长的激发效率有可能超过峰位波长的激发效率。由于吸收光谱的肩/峰比不变,因而受激发后处于 Jahn-Teller 效应分裂的两激发态的粒子数比保持不变。这样,激发谱的变化,表明峰位波长激发的离子的无辐射几率的增加比肩位波长激发的离子的无辐射几率增加得快。

这种无辐射过程来自于声子诱导的 Ti^{3+} 离子间的共振转移^[6]。因为随着掺杂浓度的提高,晶体中的 Ti^{3+} 离子逐渐靠近, Ti^{3+} 离子间的电偶极的长程作用日益增强,且在吸收峰值位置,基态的 Ti^{3+} 离子的吸收几率最大,因而峰位波长激发的 Ti^{3+} 离子在低阶声子发射的诱导下的共振转移几率也最大,致使激发态粒子被无辐射消耗的数量增加了。

激发谱的长波扩展,说明随着掺杂量增加,由离子半径的失配(Al^{3+} 离子为 0.053 nm, Ti^{3+} 离子为 0.067 nm^[7])导致晶体畸变增强,因而处于低对称性格位的离子数增加了。

另外,我们还发现与吸收光谱相比,激发谱的峰、肩位置不随浓度变化,但峰肩间距却比吸收光谱的短,即相对于吸收光谱,激发谱的肩位置发生了“紫移”。肩位约在 524 nm 处,而吸收谱的肩位约在 560 nm 处^[2]。

致谢 乔景文,张强,祁长鸿,王 等老师和同学在样品制备和光谱测试方面给予的大力协助。

参 考 文 献

- 1 Peizhen Deng, Qiang Zhang, Fuxi Gan *et al.*. High-concentration and high single-pass-gain Ti : sapphire crystals by new growth techniques. Tech. Digest of CLEO '94, 8, Anaheim, California, 1994. 119~120
- 2 P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti : Al_2O_3 . *J. Opt. Soc. Am., C.*, 1986, 3(1) : 125~133
- 3 R. L. Aggrawal, A. Sauchez, R. E. Fahey *et al.*. Magnetec and optical measurements on Ti : Al_2O_3 crystal for laser applications: Concentration and absorption cross section of Ti^{3+} ions. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48(20) : 1345~1347
- 4 A. L. Schawlow, D. L. Wood, A. M. Clogston. Electronic spectra of exchange-coupled ion pairs in crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 3(6) : 271~273
- 5 R. C. Powell. Fluorescence Studies of Energy Transfer between single and pair Cr^{3+} systems in Al_2O_3 . *Phys Rev.*, 1967, 155(2) : 296~308
- 6 P. Kisliuk, C. Chang, P. L. Scott *et al.*. Energy levels of chromium ion pairs in ruby. *Phys. Rev.*, 1969, 184(2) : 367~374
- 7 P. Lacovara, L. Esterowitz, M. Kokta. Growth, spectroscopy and lasing of titanium-doped sapphire. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1985, QE-21(10) : 1614~1618
- 8 刘建华,张 强,邓佩珍 等. “Ti : Al_2O_3 晶体荧光浓度猝灭及其能量转移机理. *中国激光*, 1994, A21(7) : 576~580

Concentration dependent spectral distortion of Ti : Al_2O_3 crystals

Liu Jianhua Deng Peizhen Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Abstract Concentration-dependent polarized excitation, fluorescence and absorption spectra of Ti : Al_2O_3 crystals were measured at room temperature with the Ti^{3+} ion doped levels from 0.03 wt-% to 0.45 wt-%. Line shape distortion in polarized excitation spectra, indicated as the increasing of the intensity ratio of the shoulder to peak and spectral broadening at longer wavelength side, were found as the Ti^{3+} ion concentration increased, whereas such phenomena did not emerge in the polarized absorption spectra at the same band. It is experimentally convinced that no Ti^{3+} ion pairs were formed even for the highestly doped sample in our experiment.

Key words Ti : Al_2O_3 crystal spectroscopy