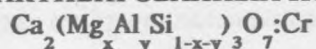


## ВЫРАЩИВАНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ МЕЛИЛИТОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА



А. Л. Денисов, Е. В. Жариков, Д. А. Зубенко, М. А. Ногинов,  
В. Г. Остроумов, В. А. Смирнов, М. Э. Холодова, И. А. Щербаков

*Сообщается о свойствах кристаллов мелилитов, активированных ионами хрома. Выдвинуто предположение о возможности использования данных кристаллов в качестве активной среды для перестраиваемых лазеров ближнего ИК диапазона.*

Мелилиты  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{Si}_{1-x-y})\text{O}_7$  представляют собой изоморфные смеси между конечными членами — акерманитом  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  и геленитом  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  /1/. Структура этих соединений впервые была определена в /2/ на примере геленита. Мелилиты имеют тетрагональную симметрию  $D_{2d}^3$  ( $P4_2/m$ ). Структура мелилитов содержит кристаллографические позиции с координационным числом (КЧ) по кислороду восемь, где располагаются ионы  $\text{Ca}^{+2}$  и тетраэдрические позиции (КЧ = 4), которые занимают ионы  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  и  $\text{Si}^{+4}$ . В /3/ в 1953 году проведено уточнение структуры мелилита, близкого по составу к акерманиту. Была предложена схема распределения атомов Mg и Al в тетраэдрических позициях, нашедшая подтверждение в более поздних работах /4/.

Известно много соединений геленит-акерманитового ряда. Структура мелилитов позволяет реализовывать как изовалентные, так и гетеровалентные замещения. Детальные исследования изоморфизма мелилитов различных составов, полученных твердофазным синтезом, обобщены авторами работы /5/.

Некоторые мелилиты были выращены в виде кристаллов. Известны лазерные кристаллы, активированные неодимом, например,  $\text{Ba}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7:\text{Nd}$  /6/,  $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Nd}$  /7/ и др.

Настоящая работа посвящена получению кристаллов мелилитов, активированных хромом. В самое последнее время эти материалы одновременно привлекли внимание различных групп исследователей /8—10/. Наличие в структуре мелилитов тетраэдрических позиций при отсутствии октаэдрических, позволяет рассчитывать на то, что кристаллы этих соединений будут содержать большое количество ионов хрома в тетраэдрической координации. Это представляет интерес, поскольку активированный хромом форстерит /11/ и иттрий-алюминиевый гранат соактивированный ионами магния и хрома /12/ демонстрируют эффективную генерацию в ближней ИК области с перестройкой длины волны в диапазоне 1,1—1,4 мкм.

Методом бестигельной зонной плавки в атмосфере воздуха были выращены активированные хромом кристаллы акерманита  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , геленита  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , а также ряд мелилитов промежуточных составов.

Шихта формировалась в виде поликристаллического стержня длиной 120 и диаметром 10 мм. Из-за различий в температурах плавления акерманита и геленита, составляющих соответственно 1458 и 1590 °С [13], температура твердофазного синтеза варьировалась от 1100 °С для акерманита до 1200 °С для геленита.

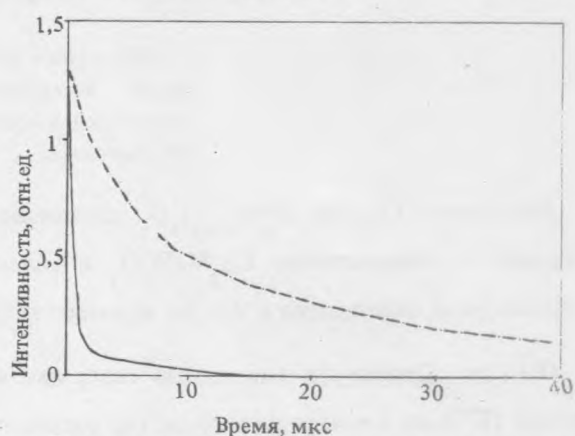


Рис. 1. Спектр поглощения ионов хрома в кристалле  $\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7:\text{Cr}$  (сплошная линия) и спектр люминесценции ионов хрома (пунктирная линия).

Рис. 2. Кривые затухания люминесценции ионов хрома в кристалле  $\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7:\text{Cr}$  при  $T = 300 \text{ K}$  (сплошная линия) и при  $T = 77 \text{ K}$  (пунктирная линия).

Спектр поглощения кристалла геленита, активированного хромом, состоит из широких интенсивных полос (рис. 1). Максимальный коэффициент поглощения при концентрации ионов хрома 0,6 мол. % составляет величину  $11,0 \text{ см}^{-1}$  на длине волны 890 нм.

Спектр люминесценции кристалла  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Cr}$  характерен для ионов  $\text{Cr}^{+4}$  [11] и представляет собой широкую полосу в ИК диапазоне с максимумом в районе 1,2 мкм (рис. 1).

Кривая затухания люминесценции ионов хрома (рис. 2) неэкспоненциальная, причем форма ее различна для разных длин волн регистрации. Характерные времена затухания люминесценции ионов хрома на начальных участках представленных кривых составляют около 20 мкс при 77 К и менее 0,5 мкс при 300 К. Неэкспоненциальность кривых затухания люминесценции очевидно связана с неоднородным характером уширения спектральных линий, что обусловлено особенностями структуры мелилитов [3, 4]. Так, в кристалле  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Cr}$  авторы [8] установили наличие двух различных оптических центров хрома с временами жизни при комнатной температуре 0,2 мкс и 0,7 мкс.

Выращенные кристаллы демонстрируют существенную зависимость спектрально-люминесцентных свойств ионов хрома от состава матрицы /10/. Интенсивность люминесценции ионов хрома в области 1,2 мкм заметно снижается по мере изменения состава при переходе от геленита  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  к акерманиту  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , что указывает на важную роль структурных изменений, происходящих в ближайшем окружении ионов  $\text{Cr}^{+4}$ . В акерманите люминесценция хрома вообще не наблюдается. Здесь следует заметить, что авторы /9/ установили отсутствие люминесценции хрома не только в  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , но и в акерманите другого состава:  $\text{Ba}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$ .

Синтезированные кристаллы мелилитов, активированные ионами хрома, могут представлять интерес в качестве активных сред твердотельных лазеров, работающих в ближнем ИК диапазоне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Структура минералов. М., Мир, 1967.
2. R a a z F. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturwiss. Kl. Abt. 1, Bd 139, N 6, 1930.
3. S m i t h J. V. Am. Min. **38**, 643 (1953).
4. L o u i s n a t h a n S. J. Canad. Mineralogist, **10**, N 5, 112 (1971).
5. Исматов А. А., Сиражиддинов Н. А. Свойства и изоморфизм в мелилитах. Изд. ФАН, Ташкент, 1983.
6. A l a m M. et al. J. Appl. Phys., **39**, 4728 (1968).
7. K a m i n s k i i A. A. et al. Phys. Stat. Sol., **97A**, 279 (1986).
8. A l l i k T. H., C h a i B. H. T., M e r k l e L. D. Advanced Solid State Lasers Conf. Hilton Head, South Caroline, USA, 1991. Techn. Digest, Paper MA5, p. 14.
9. G a r r e t t M. H. et al. Advanced Solid State Lasers Conf. Hilton Head, South Caroline, USA, 1991, Techn. Digest, Paper PDP6.
10. D e n i s o v A. L. et al. Advanced Solid State Lasers Conf. Hilton Head, South Caroline, USA, 1991, Techn. Digest, Paper PDP1.
11. P e t r i c e v e c V., G a y e n S. K., A l f a n o R. R. Proc. OSA Topical Meeting, **5**, 77 (1989).
12. А н г е р т Н. Б. и др. Квантовая электроника, **15**, 113 (1988).
13. В и н ч е л л А. Н., В и н ч е л л Г. Оптические свойства искусственных минералов, М., Мир, 1967.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 21 октября 1991 г.