

Ф И З И К А

УДК 634.7 (471.63)

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ХРОМА
В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ ¹*А. Г. Аванесов², В. В. Галуцкий³, Б. В. Игнатъев⁴, В. А. Лебедев⁵, Е. В. Строганова⁶*QUENCHING OF Cr^{3+} LUMINESCENCE IN STOICHIOMETRIC LITHIUM NIOBIUM CRYSTALS

Avanesov A. G., Galutskiy V. V., Ignatyev B. V., Lebedev V. A., Stroganova E. V.

Cr^{3+} -doped stoichiometric LiNbO_3 crystals exhibit high cross-section of emission and extremely low frequency factor of thermal quenching of luminescence. Under such conditions, radiative transitions of Cr^{3+} ions compete successfully with non-radiative ones, resulting in a relatively high quantum yield of the broadband luminescence at room temperature. The results obtained in the present study demonstrate that the stoichiometric lithium niobate doped with Cr^{3+} ions is potential active media for tunable lasers.

Введение

Повышенный интерес к получению и изучению монокристаллов ниобата лития обусловлен целым рядом его замечательных свойств. Прежде всего, следует отметить резкую зависимость его свойств от химического состава. Так при переходе от конгруэнтного к стехиометрическому составу коэрцитивная сила уменьшается от 24 до 2–4 кВ/мм [1], высокая фоторефрактивная стойкость достигается добавлением всего 1,5 атомных процентов магния, вместо 6 [2], на порядок возрастает лучевая стойкость. Заметную чувствительность от состава кристалла обнаруживают и спектрально-люминесцентные свойства активаторных оптических центров, в частности ионов трехвалентного хрома. Целесооб-

разность изучения свойств Cr^{3+} в кристаллах ниобата лития обоснована двумя причинами. Во-первых, на переходах ионов хрома возможна реализация эффективной широкополосной лазерной генерации в ближнем ИК-диапазоне. Во-вторых, ионы хрома могут выступать в качестве индикаторов состава кристалла. В настоящей работе приведены результаты исследований широкополосной люминесценции ионов хрома в кристаллах ниобата лития стехиометрического состава.

1. Получение монокристаллов и
приготовление образцов

Монокристаллы высокого оптического качества без свилей и трещин диаметром 25 мм были получены на воздухе методом Чохраль-

¹Работа выполнена при поддержке администрации Краснодарского края и РФФИ р2003юг (03-02-96557).

²Аванесов Андраник Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

³Галуцкий Валерий Викторович, аспирант кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

⁴Игнатъев Борис Владимирович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

⁵Лебедев Валерий Андреевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

⁶Строганова Елена Валерьевна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

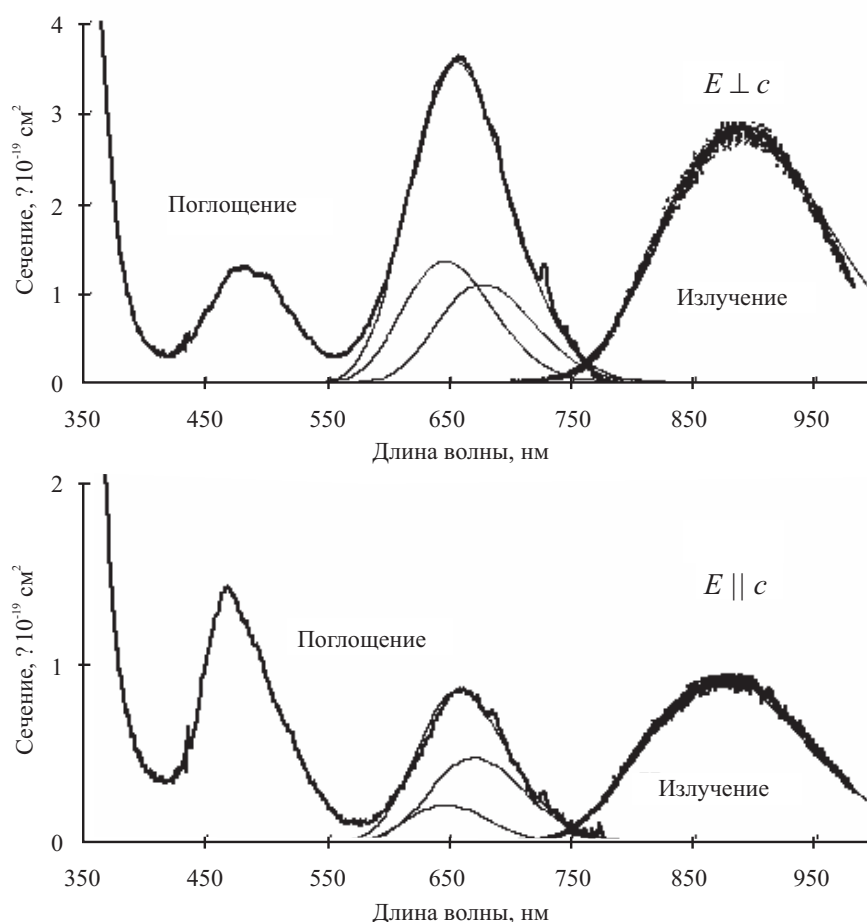


Рис. 1. Поляризованные спектры сечений поглощения и излучения стехиометрического $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ при комнатной температуре

ского из платиновых тиглей диаметром 60 мм и 60 мм высотой. Выращивание кристаллов осуществлялось со скоростью 1 мм/час вдоль оси третьего порядка на затравку, скорость вращения составляла 10–12 об/мин.

Соответствие состава кристаллов около-стехиометрическому $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Nb})=0,497$ оценивалось по положению ультрафиолетового края полосы фундаментального поглощения и по форме спектра поглощения воды в области $3440\text{--}3540\text{ см}^{-1}$ путем сравнения спектров оригинальных образцов со спектрами регулярно-упорядоченных кристаллов, полученных методом парового равновесия [3].

Для спектроскопических и кинетических исследований были приготовлены пластины с размерами $2 \times 6 \times 6\text{ мм}^3$, которые вырезались из слитков так, что ось c лежала в плоскости $6 \times 6\text{ мм}^2$. Коэффициент вхождения ионов Cr^{3+} составил 1,9. Концентрация при-

месных ионов Cr^{3+} в кристаллах составляла $2 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$.

2. Экспериментальные данные

На рис. 1 приведены спектры сечения поглощения и широкополосного излучения с максимумом в области 890 нм кристаллов стехиометрического $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$. Поляризованные спектры и кинетики люминесценции были получены при возбуждении кристаллов излучением лазера на парах меди с длиной волны 510,6 нм. После возбуждения кристаллов короткими импульсами длительностью 20 нс люминесценция хрома затухает экспоненциально. На рис. 2 приведены кривые затухания, измеренные при различных температурах (кривая с наибольшим временем релаксации соответствует температуре жидкого азо-

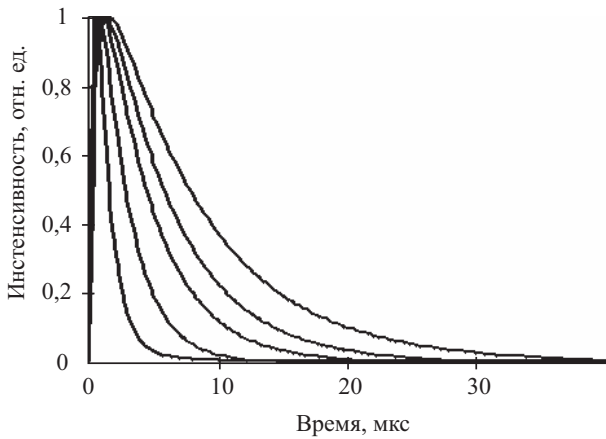


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции 890 нм в стехиометрическом $\text{Cr}:\text{LiNbO}_3$ после возбуждения лазера с длиной волны 510,6 нм при различных температурах

та, а с наименьшим — комнатной температурой). Из рис. 2 видно, что с понижением температуры люминесцентное время жизни хрома возрастает в несколько раз.

Для определения параметров тушения люминесценции хрома в ниобате лития на рис. 3 построена зависимость времени жизни люминесценции от температуры (кружки — экспериментальные значения). Время жизни определялось по дальним стадиям распада. При температуре жидкого азота время жизни составляет 8 мкс, а при комнатной температуре — 1,25 мкс.

3. Обсуждение результатов

На рис. 3 экспериментальные значения времени жизни аппроксимированы теоретической зависимостью в рамках одночастотной модели Мота [4]:

$$W_{NR} = s_o \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, W_{NR} — скорость безызлучательной релаксации, s_o — частотный фактор, определяющий количество «попыток» электрона совершить безызлучательный переход, ΔE — энергетический барьер между дном потенциальной ямы энергетического уровня ${}^4\text{T}_2$ и точкой пересечения потенциальных кривых уровня ${}^4\text{T}_2$ с основным уровнем ${}^4\text{A}_2$. Дина-

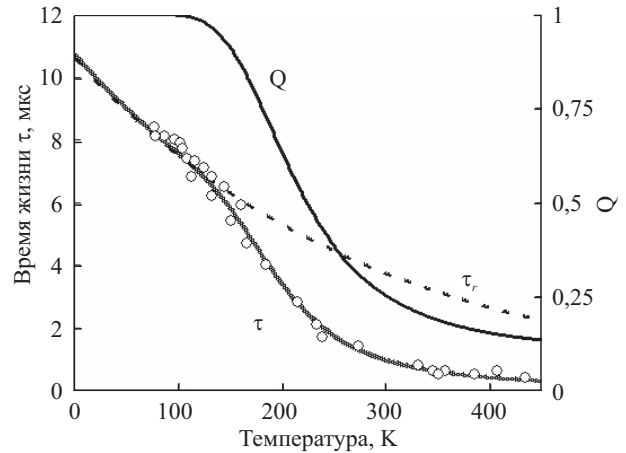


Рис. 3. Температурная зависимость времени жизни τ , квантового выхода люминесценции Q и радиационного времени жизни τ_r ионов Cr^{3+} в стехиометрическом $\text{Cr}:\text{LiNbO}_3$

мическое снятие запрета учитывалось эмпирической формулой

$$\tau_r = \tau_{r0} \exp(-\alpha T),$$

где τ_{r0} — радиационное время жизни возбужденного состояния при 0 К, α — температурный коэффициент, определяющий количество колебаний, добавляющихся к состоянию с ростом температуры. Учитывая вышесказанное, люминесцентное время жизни возбужденного состояния τ можно представить в виде

$$\tau = \tau_r + \frac{1}{W_{NR}}. \quad (1)$$

На рис. 3 приведен график зависимости люминесцентного времени жизни возбужденного состояния (1) от абсолютной температуры T .

Наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной зависимости времени жизни τ наблюдается при значениях параметров подгонки: $\tau_{r0} = 9,5$ мкс, $\Delta E = 1160 \text{ см}^{-1}$, $s_o = 1,7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Высокий квантовый выход люминесценции при комнатной температуре составляет около 30 % (квантовый выход люминесценции тикора $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ при 300 К — около 80 % [5]) в сочетании с высокой радиационной вероятностью лазерного перехода ${}^4\text{T}_2 - {}^4\text{A}_2$ $W = 1/\tau_r = 250000 \text{ с}^{-1}$, $\tau_r = 4$ мкс, (для сравнения у $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ $\tau_r = 3,9$ мкс [5]) побуждает провести подробный анализ лазерных характеристик хрома в ниобате лития.

4. Лазерное сечение излучения хрома в ниобате лития

Спектры люминесценции непосредственно не несут количественной информации о величине сечения излучения, хотя форма спектральной зависимости этого сечения и форма спектра люминесценции совпадают. Спектральная зависимость сечения излучения определяется путем перенормировки экспериментального спектра люминесценции в соответствии с формулой Фюхтбауэра-Ландебурга [5]

$$\sigma_{e\alpha} = W_{r\alpha} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c n^2 \int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

где $\sigma_{e\alpha}$ – сечение излучения, α – поляризация ($\alpha = \pi$ для $E||c$ или $\alpha = \sigma$ для $E \perp c$, где c – оптическая ось кристалла), $W_{r\alpha}$ – радиационная вероятность излучения в α поляризации, $I(\lambda)$ – экспериментальный поляризованный спектр люминесценции, n – показатель преломления, λ – длина волны.

Вероятность радиационного перехода связана с вероятностями переходов в σ - и π -поляризациях, как средневзвешенная величина, которая может быть рассчитана по формуле

$$W_r = 1/\tau_r = (2W_{r\sigma} + W_{r\pi})/3. \quad (3)$$

В уравнении (2), записываемом для каждой поляризации отдельно, и уравнении (3) содержатся четыре неизвестные величины $\sigma_{e\sigma}$, $\sigma_{e\pi}$, $W_{r\sigma}$ и $W_{r\pi}$. Недостающее (для определения всех четырех неизвестных величин) уравнение основывается на фундаментальной связи между сечениями поглощения и эмиссии. Это уравнение, в применении к двум невырожденным колебательным уровням энергии с одинаковой плотностью состояний известно как формула Мак-Камбера [6]:

$$\sigma_a = \sigma_e \exp\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\Omega_0}{2kT}\right), \quad (4)$$

где σ_a и σ_e – сечения поглощения и люминесценции соответственно, $\hbar$ – постоянная Планка, ω – частота перехода. Запись (4) представляет собой два уравнения, но теперь в пяти уравнениях содержится пять неизвестных. Пятая неизвестная величина – энергия бесфоновонного перехода $\hbar\Omega_0$.

Если в двух поляризациях контуры $\sigma_{e\alpha}(\omega)$ описываются одинаковыми параметрами, то с учетом (4) получаем

$$\frac{\sigma_{a\sigma}(\omega_1)}{\sigma_{a\pi}(\omega_1)} = \frac{\sigma_{e\sigma}}{\sigma_{e\pi}}, \quad (5)$$

где в качестве $\sigma_{a\sigma}$, $\sigma_{a\pi}$ могут быть взяты, например, пиковые значения сечений поглощения в максимумах спектральных полос.

Для получения отношения (5) экспериментально измеренный спектр люминесценции был аппроксимирован гауссовым контуром, как это видно на рис. 1. Затем, подставляя аппроксимацию в (4) «восстановливаем» теоретический контур поглощения. Однако полученный результат неудовлетворительно описывает экспериментальную кривую поглощения (рис. 1). Предполагаем, что такое «нарушение соотношения Эйнштейна» может иметь место только в том случае, когда полоса поглощения сложная, т. е. состоит из нескольких элементарных полос. Неэлементарность полосы поглощения ${}^4A_2 - {}^4T_2$ обусловлена, видимо, снятием вырождения в низкосимметричном кристаллическом поле. Действительно, в поле тригональной симметрии, в котором находится ион хрома в кристаллической структуре ниобата лития, уровень 4T_2 расщепляется на уровень ${}^4A_1^T$ и двукратно вырожденный a^4E^T . Поэтому экспериментальная полоса поглощения сложная и состоит из двух компонент.

Следует подчеркнуть, что разделение сложной полосы поглощения хрома ${}^4A_2 - {}^4T_2$ на два произвольных Гауссиана не является однозначным. Однако, если положение и полуширина одной из них известны, параметры второй полосы подбираются однозначно. Следуя этой логике, путем подбора положения и полуширины второй (расположенной в области меньших длин волн) Гауссовой полосы поглощения, соответствующей переходу ${}^4A_2 - a^4E^T$, а также подбором интенсивностей обеих полос получено наилучшее совпадение (минимизировали среднеквадратическое отклонение) форм экспериментальных и теоретических спектров поглощения в σ - и π -поляризациях (рис. 1).

Таким образом, полоса поглощения с максимумом около 650 нм является суперпозицией двух полос поглощения, а спектр люминесценции представлен одной полосой. Это обстоятельство связано с тем, что верхний уровень a^4E^T , ответственный за коротковолновую полосу поглощения около 640 нм (15630 см^{-1}), расположен на 900 см^{-1} выше, чем уровень ${}^4A_1^T$, дающий полосу поглощения с максимумом около 680 нм (14700 см^{-1}), и поэтому его населенность мала, по сравнению с населенностью нижнего уровня.

Спектроскопические свойства ионов Cr^{3+} в некоторых активированных кристаллах

Кристалл	Li NbO ₃	CeSc ₃ (BO ₃) ₄ (CSB) [9]	ScBO ₃ *	Изумруд**	LiSrAlF ₆ (LiSAF) [8]
τ_{r0}	9,5	66	211	58	64
$\alpha \cdot 10^{-3}, \text{K}^{-1}$	2,5	1,3	1,3	0,4	0
S_0, c^{-1}	$170 \cdot 10^6$	$50 \cdot 10^6$	$25 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{12}$
ΔE_{nr}	1160	2050	2100	6200	5125
$\sigma_e, 10^{-20} \text{cm}^2$	32	3,1	1,2	—	3,5
T(Q=0,1), K***	370	550	500	900	390

Примечания: * — обработка данных из [10], ** — из [11], *** — температура 90 %-го спада квантового выхода

Действительно, при помощи формулы Мак-Камбера можно непосредственно убедиться, что высокоэнергетическая полоса поглощения $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{E}^T$ дает пренебрежимо малую добавку в люминесценцию в области коротких длин волн.

Из анализа спектров поглощения были определены сечения низкоэнергетических компонент абсорбционных переходов $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{A}_1^T$ в σ - и π -поляризациях. Это позволило по формуле (5) и спектрам, приведенным на рис. 1, найти отношение пиковых сечений излучения в двух поляризациях $\sigma_{e\sigma}/\sigma_{e\pi} = 2,44$.

Взяв отношение сечений излучения в двух поляризациях по уравнениям (2), получаем

$$W_{r\sigma} = 2,44 W_{r\pi} \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^2,$$

где $n_o = 2,29$, $n_e = 2,19$ — коэффициенты преломления для обыкновенного (σ -поляризация) и необыкновенного (π — поляризация) лучей [7].

Используя $W_{r\sigma}/W_{r\pi} = 2,67$ и $W_r = 1/\tau_r = 250\,000 \text{ c}^{-1}$ при 300 К, по формуле (3) находим $W_{r\sigma} = 428\,800 \text{ c}^{-1}$ и $W_{r\pi} = 160\,600 \text{ c}^{-1}$. Воспользовавшись полученными значениями по формуле (2), преобразуем спектры люминесценции в спектры сечений эмиссии (рис. 1). Из рис. 1 следует, что излучательное сечение лазерного перехода хрома в ниобате лития на длине волны 890 нм в σ -поляризации составляет $3,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, а в π -поляризации — около $1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$.

Теперь из уравнения (4) путем подбора величины $h\Omega_0$, удовлетворяющей соотношению интенсивностей генеалогически связанных полос поглощения и эмиссии, можно определить значение энергии бесфонового перехода, которое оказывается равным $13\,260 \text{ см}^{-1}$.

Проведенный анализ спектральных полос и расчеты показывают, что кристаллы $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ характеризуются очень высоким значением радиационной вероятности (около $3,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$), которая в 10 раз больше, чем соответствующее значение во фторидах [8] и боратах [9] и сравнима с аналогичным значением в тикоре [5].

Если принять квантовый выход люминесценции Q , как отношение люминесцентного времени жизни возбужденного состояния к радиационному

$$Q = \frac{\tau}{\tau_r},$$

то из графика зависимости Q от абсолютной температуры T (рис. 3) следует, что начиная со 150 К и ниже, квантовый выход люминесценции не меняется и равен единице. Изменения времени жизни в этой области обусловлены динамическим снятием запрета на излучательный переход.

В таблице приведены параметры, характеризующие процессы излучательных и безызлучательных переходов в некоторых лазерных кристаллах.

Из таблицы видно, что ниобат лития характеризуется низким частотным фактором тушения люминесценции — $1,7 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$; такая вероятность перехода более чем в 10 000 раз меньше, чем во фторидных кристаллах. Кристаллы ниобата лития характеризуются вероятностью тушения люминесценции, свойственной кристаллам гетеродесмического строения, таким как бораты и силикаты (таблица), в которых наблюдается запрет на безызлучательные переходы.

Заключение

Кристаллы ниобата лития с хромом характеризуются аномально низким частотным

фактором тушения люминесценции равным $1,7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Впервые установлено, что с ростом температуры наблюдается сильно выраженный эффект снятия запрета на переход ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Показано, что при комнатной температуре радиационное время жизни составляет не 8 мкс, как при температуре жидкого азота, а вдвое меньше — 4 мкс. Вследствие этого, квантовый выход люминесценции и поперечное сечение лазерного перехода в σ -поляризации оказываются вдвое выше, чем это считалось ранее, и составляют при комнатной температуре 30 % и $3,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что стехиометрический ниобат лития с хромом характеризуется высокими лазерными параметрами и является потенциальной лазерной средой для перестраиваемых лазеров ближнего инфракрасного диапазона.

Литература

1. Bermudez V., Huang L., Hui D., Field S., Dieguez E. Role of stoichiometric point defect in electric-field-poling lithium niobate // Appl. Phys. A. 2000. V. 70. P. 591–594.
2. Furukawa Y., Kitamura K., Takekawa S., Miyamoto A., Terao M., Suda N. Photorefraction in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations // Appl. Phys. Letters. 2000. V. 77. No. 16. P. 2494–2496.
3. Polgár K., Péter Á., Kovács L., Corradi G. and Szaller Zs. Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seed solution growth method // J. Cryst. Growth. 1997. V. 177. P. 211–216.
4. Stalder M., Bass M., Chai B. H. T. Thermal quenching of fluorescence in chromium-doped fluoride laser crystals // J. Opt. Soc. Am. B. 1992. V. 9. No. 12. P. 2271–2273.
5. Moulton P. F. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃ // J. Opt. Soc. Amer. B. 1986. V. 3. P. 125–133.
6. McCumber D. E. Theory of phonon-terminated optical masers // Phys. Rev. 1964. V. 134. No. 2A. P. 299–306.
7. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинин В. Т. Ниобат лития. Дефекты. Фоторефракция. Колебательный спектр. Поляритоны. М.: Наука, 2003. 256 с.
8. Stadler M., Bass M., Chai B. H. T. Thermal quenching of fluorescence in chromium-doped fluoride laser crystals // J. Opt. Soc. Am. B. 1992. V. 9. P. 2271–2273.
9. Stroganova E. V., Lebedev V. A., Voroshilov I. V., De Backer A., Razdobreev I. M., Brik M. G. Spectroscopic and kinetic investigation of double Cerium-Scandium borates // OSA Trends in Optics and Photonics. 2002. V. 68. P. 260–269.
10. Lai S. T., Chai B. H. T., Long M., Morris R. C. ScBO₃:Cr- A room temperature near-infrared tunable laser // IEEE J. Quantum Electr. 1986. V. QE-22. No. 10. P. 1931–1933.
11. Lai S. T. Highly efficient emerald laser // J. Opt. Soc. Am. B. 1987. V. 4. P. 1286–1292.

Статья поступила 12 октября 2005 г.

Кубанский государственный университет

© Аванесов А. Г., Галуцкий В. В., Игнатьев Б. В., Лебедев В. А., Строганова Е. В., 2005