

Ф И З И К А

УДК 634.7 (471.63)

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДОМИНИРУЮЩИХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ ХРОМА В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ С МАГНИЕМ¹*Галуцкий В. В.², Строганова Е. В.³*

LUMINESCENT PROPERTIES OF THE DOMINANT CENTRES OF CHROME IONS IN A CRYSTAL OF LITHIUM NIOBATE WITH MAGNESIUM

Galutsky V. V., Stroganova E. V.

Temperature and concentration research of luminescence kinetics spectra of single crystals $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, Mg^{2+} is used to define spectral and kinetic parameters of two non-interacting optical centres of ions Cr^{3+} — chrome in the lithium position (Cr_{Li}) and chrome in the niobic position (Cr_{Nb}).

Keywords: single crystal growth, stoichiometric lithium niobat, chromium, magnesium, luminescence.

Введение

Ниобат лития — материал, объединяющий в себе превосходные электрооптические, акусто-оптические и нелинейные свойства. Заманчивым кажется создание широкополосного перестраиваемого лазера на основе ниобата лития, активированного ионами Cr^{3+} [1, 2]. Однако для создания лазеров и применения в других устройствах необходимо повышать фоторефрактивную стойкость ниобата лития. Повышения лучевой стойкости можно добиться путем легирования кристаллов ионами переходных металлов Mg^{2+} , Zn^{2+} и Sc^{3+} [3]. Легирование ионами нефоторефрактивных примесей может приводить к изменению в свойствах оптических центров примесных ионов в ниобате лития. Известно, что в кристаллах LiNbO_3 ионы Cr^{3+} занимают кристаллографическую позицию лития, при этом кристаллы имеют зеленую окраску [4]. Это так называемые «зеленые» типы центров — Cr_{Li} . Если состав кристалла ниобата лития содержит, помимо примеси ионов Cr^{3+} , примесь магния или цинка, то, начиная с некоторой предельной

концентрации примеси Mg^{2+} или примеси Zn^{2+} , ионы хрома занимают принципиально другую кристаллографическую позицию. Это приводит к изменению окраски кристалла с зеленой на красную. Исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), проведенные в работе [4], подтверждают наличие в красных кристаллах ионов Cr^{3+} в кристаллографических позициях ниобия — «красные» типы центров (Cr_{Nb}).

Большинство работ, посвященных «красным» и «зеленым» типам центров ионов Cr^{3+} в ниобате лития, имеют противоречивые данные об их спектральных и временных характеристиках. Нет достоверных данных о положениях максимумов люминесценции «зеленых» и «красных» центров. Сообщается об изменении в положении максимума спектра люминесценции с 880 нм для «зеленых» центров до 950 нм для «красных» центров. Возникает противоречие и в определении люминесцентного времени жизни этих типов центров. Считается, что «зеленые» центры являются короткоживущими (порядка 0,4 мкс), «красные» — долгоживущими (порядка 2 мкс), при этом квантовый выход лю-

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ-р_юг_а (06-02-96637).

²Галуцкий Валерий Викторович, канд. физ-мат. наук, преподаватель кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета.

³Строганова Елена Валерьевна, канд. физ-мат. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: stroganova@phys.kubsu.ru.

минесценции красных типов центров вдвое выше, чем у зеленых [5].

В настоящей работе предложен новый способ изучения спектральных и временных характеристик широкополосной люминесценции «красных» и «зеленых» центров ионов хрома в ниобате лития, позволяющий спектрально локализовать люминесценцию каждого типа центра на основе его характерного люминесцентного времени жизни.

1. Экспериментальные данные

Монокристаллы ниобата лития околостехиометрического состава с переменным содержанием магния по длине були и постоянным содержанием хрома были выращены на кафедре экспериментальной физики Кубанского государственного университета методом Чохральского с жидкостной подпиткой. Концентрация магния менялась по длине с 3 ат. % до 1 ат. %. Из выросшего монокристалла была вырезана пластина вдоль оси C .

В произвольной координате кристаллической пластинки измерялись спектры кинетик люминесценции оптических центров после возбуждения импульсом медного лазера с длиной волны генерации 510,6 нм в спектральном диапазоне от 700 до 1100 нм. Полученные спектры представляют собой набор кинетик затухания люминесценции, измеренных со спектральным шагом от 0,5 до 2,0 нм и временным разрешением от 0,02 до 0,16 мкс. Огибающая всех кинетик, измеренных в спектральном диапазоне, является спектром люминесценции оптических центров с некой временной задержкой после импульса возбуждения. Спектры кинетик люминесценции измерялись при комнатной температуре (300 К) и при температуре кипения жидкого азота (77 К). Для низкотемпературных измерений использовался вакуумный криостат.

На основе имеющихся данных о доминировании двух типов центров ионов Cr^{3+} в ниобате лития с магнием [4] предложена модель для описания спектров кинетик люминесценции. Из литературных данных известно, что при концентрации ионов Cr^{3+} ниже 1 ат. % так называемые «пары» взаимодействующих ионов хрома не наблюдаются в спектрах ЭПР [4]. Концентрация ионов Cr^{3+} в выращенном кристалле составляла 0,05 ат. %, поэтому предложенная модель предполагает существование двух не-

действующих оптических центров люминесценции. В рамках этой модели описываются спектры кинетик люминесценции суммой

$$I(\hbar\omega, t) = I_1(\hbar\omega, t) + I_2(\hbar\omega, t), \quad (1.1)$$

где $I_i(\hbar\omega, t)$ — спектр кинетик люминесценции i -го оптического центра. В свою очередь, спектр кинетик люминесценции i -го оптического центра описывается как произведение спектральной части в виде Гауссовой полосы и временной части, описывающей некоторое разгорание кинетик на начальном участке и их спад

$$I_i(\hbar\omega, t) = I_{i0} \exp \left[-2,773 \left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_i}{\Delta_i} \right)^2 \right] \times \left[\exp \left(-\frac{t}{\tau_{i1}} \right) - \exp \left(-\frac{t}{\tau_{i2}} \right) \right], \quad (1.2)$$

$$i = 1, 2.$$

Здесь для соответствующего оптического центра I_{i0} — величина, пропорциональная концентрации; τ_{i1} — люминесцентное время жизни, τ_{i2} — время разгорания кинетики люминесценции; $\hbar\omega_i$ — максимум люминесценции, Δ_i — полуширина контура люминесценции.

Результаты разложения спектров кинетик на два не взаимодействующих центра приведены на рис. 2а–2б и в таблице.

2. Обсуждение результатов

На кривых логарифмов кинетик затухания люминесценции $I(\hbar\omega, t)$ (рис. 1в–1г) отчетливо виден излом, который является спектрально зависимым. Величина логарифма кинетик затухания люминесценции, при которой он наблюдается, зависит от концентрации магния в кристалле. Все это свидетельствует о существовании как минимум двух центров люминесценции — «красных» и «зеленых» и о некотором перераспределении их концентраций в кристалле при изменении концентрации магния. В предложенной модели описания спектров кинетик люминесценции присутствует параметр τ_{i2} , введение которого обусловлено наличием разгорания кинетик люминесценции на начальном этапе. Указанное разгорание невозможно объяснить какой-либо аппаратной погрешностью измерений, поскольку его время зависит от температуры (таблица). Кроме того, в гетеродесмических соединениях для хрома разгорание является характерным, связанным

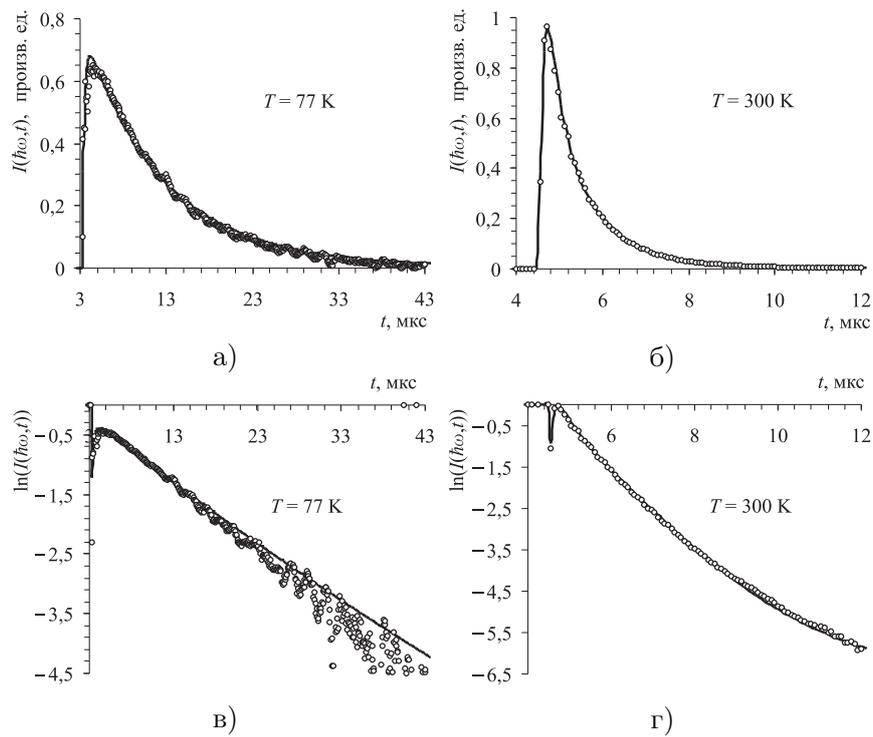


Рис. 1. *a, б* — кинетики затухания люминесценции $I(\hbar\nu, t)$ ионов Cr^{3+} в $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ при $\hbar\nu = 11\,300\text{ см}^{-1}$; *в, г* — логарифмы кинетик $\ln(I(\hbar\nu, t))$ при разных температурах. Концентрация $\text{Mg}^{2+} = 2,6$ ат. %

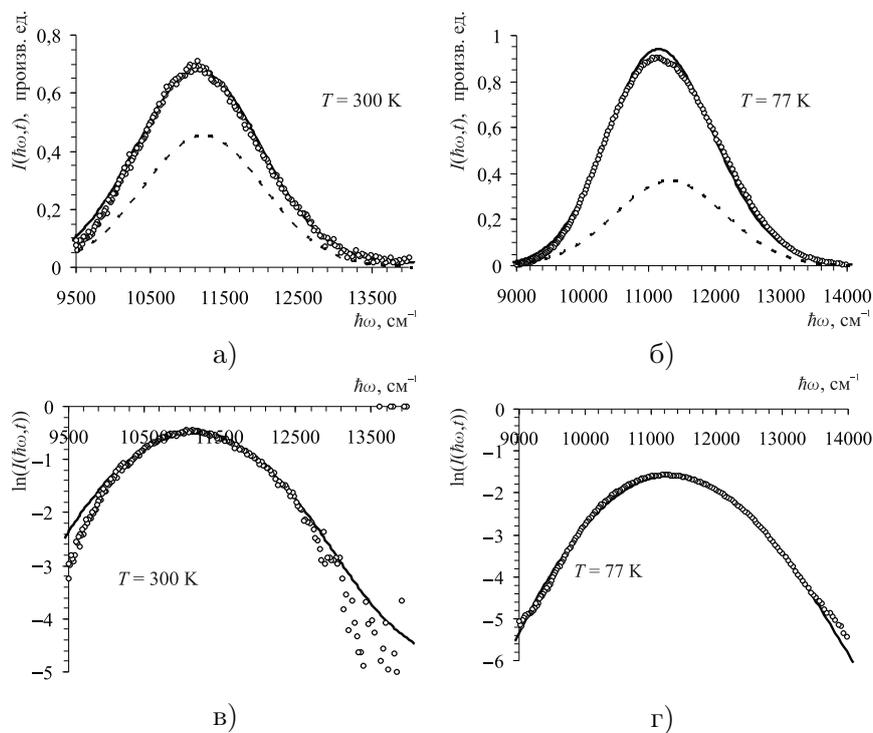


Рис. 2. *a, б* — разложение спектров люминесценции $I(\hbar\nu, t)$ на гауссовы полосы излучения красных центров (сплошная линия) и зеленых центров (пунктирная линия) при разных температурах; *в, г* — спектры логарифма интенсивности кинетик излучения $\ln(I(\hbar\nu, t))$ и его теоретическая аппроксимация, заданная функцией (1.2) в момент времени 5 мкс. Концентрация $\text{Mg}^{2+} = 2,6$ ат. %

Параметры разложения спектров кинетик люминесценции «красных» и «зеленых» оптических центров ионов Cr^{3+} в LiNbO_3 при его различной активации ионами Mg^{2+} и при различной температуре

Температура, К		300			77	
Концентрация Mg^{2+} , ат.%		3,0	2,6	2,0	2,2	2,6
1-центр («зеленый»)	I_{10}	0,60	0,85	1,19	1,08	0,63
	$\hbar\omega_1, \text{см}^{-1}$	11189	11318	11507	11354	11220
	$\Delta_1, \text{см}^{-1}$	2190	1989	2085	1918	1946
	$\tau_{11}, \text{мкс}$	0,8	1,0	1,2	8,2	8,5
	$\tau_{12}, \text{мкс}$	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3
2-центр («красный»)	I_{20}	2,23	1,30	0,85	0,15	0,18
	$\hbar\omega_2, \text{см}^{-1}$	10876	10954	10700	10892	10865
	$\Delta_2, \text{см}^{-1}$	1263	1580	1059	1648	2039
	$\tau_{21}, \text{мкс}$	0,3	0,3	0,4	21,6	14,6
	$\tau_{22}, \text{мкс}$	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0
I_{10}/I_{20}		0,27	0,65	1,41	7,39	3,56

с внутрицентровым взаимодействием между колебательным уровнем ${}^4\text{T}_2$ и электронным уровнем ${}^2\text{E}$ [6].

Результаты моделирования удовлетворительно описывают спектр кинетик люминесценции ионов Cr^{3+} в монокристаллах ниобата лития при различной концентрации ионов Mg^{2+} при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота. Более детальное изображение спектральной зависимости логарифма интенсивности кинетик в произвольный момент времени (рис. 2в–2г), полученных экспериментально в рамках модели (1.1–1.2), также свидетельствует об адекватности предлагаемого метода.

Полученные при разложении времена жизни оптических центров люминесценции близки к приводимым в литературе [5]. Однако спектральная локализация контуров люминесценции коротко- и долгоживущих центров отличается от литературных данных. В рамках предлагаемой модели при увеличении содержания магния в кристалле возрастает количество «красных» — короткоживущих центров люминесценции, локализованных в более длинноволновой области, чем «зеленые» центры. При понижении температуры до температуры кипения жидкого азота отношение времен жизни двух типов центров становится обратным — время жизни «красных» центров растет до 20 мкс, а люминесцентное время жизни «зеленых» центров увеличивается лишь до 8,5 мкс. Этот факт говорит о более сильном температурном тушении длинноволновых «красных» центров люминесценции.

Заключение

Проведенные температурные и концентрационные исследования спектров кинетик широкополосной люминесценции позволили спектрально разделить два не взаимодействующих центра люминесценции с близкими временами жизни. Результаты разложения спектров кинетик люминесценции при комнатной температуре в рамках предложенной модели говорят о том, что более короткоживущими являются «красные» центры ионов хрома, расположенные спектрально в более длинноволновой области. Температурное тушение люминесценции выражено сильнее именно для «красных» центров люминесценции. Изменение относительной концентрации «зеленых» и «красных» типов центров люминесценции ионов хрома от содержания магния в кристалле ниобата лития показывает, что даже при концентрации магния выше пороговой в кристаллах ниобата лития существуют два типа люминесцентных центров.

Литература

1. Galutskiy V. V., Ignatyev B. V., Lebedev V. A., Avanesov A. G., Mihaylenko A. L., Stroganova E. V., Brik M. G. Cr^{3+} luminescence quenching in stoichiometric lithium niobate crystals // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. Vol. 352. P. 2395.
2. Bhatt R., Kar S., Bartwal K. S., Wadhawan V. K. The effect of Cr doping on optical and photoluminescence properties of LiNbO_3 crystals // Solid State Communications. 2003. Vol. 127. P. 457.

3. *Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маурин Б. Н., Калинин В. Т.* Ниобат лития. Дефекты. Фото-рефракция. Колебательный спектр. Поляри-тоны. М.: Наука, 2003. 256 с.
4. *Malovichko G., Grachev V., Kokanyan E., Schirmer O.* Axial and low-symmetry centers of trivalent impurities in lithium niobate: Chromium in congruent and stoichiometric crystals // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59. P. 9113.
5. *Torchia G. A., Munoz J. A., Cussor F., Jaque F., Tocho J. O.* The luminescent quantum efficiency of Cr³⁺ ions in co-doped crystals of LiNbO₃:ZnO determined by simultaneous multiple-wavelength photoacoustic and luminescence experiments // *Journal of Luminescence*. 2001. Vol. 92. P. 317.
6. *Аванесов А. Г., Галуцкий В. В., Игнатъев Б. В., Лебедев В. А., Строганова Е. В.* Внут-рентровая релаксация ионов хрома в сте-хиометрических кристалла Cr³⁺:LiNbO₃ // *Известия вузов. Сев.-Кавказ. регион. Есте-ственные науки*. 2005. №12. С. 3–8.
7. *Lebedev V. A., De Backer A., Razdobreev I. M., Brik M. G.* Spectroscopic and kinetic investigation of double Cerium-Scandium borates // *OSA Trends in Optics and Photonics*. Vol. 68. *Advanced Solid State laser*. Martin E. Fermann and Larry R. Marshall, eds. OSA. March, DC. 2002. P. 260–269.

Ключевые слова: выращивание монокристаллов, стехиометрический ниобат лития, хром, магний, люминесценция.

Статья поступила 16 июня 2008 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Галуцкий В. В., Строганова Е. В., 2008