

УДК 537.228.5:548.0

©1994

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА $f-f$ -СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$

К. Полгар,¹ А. П. Скворцов, А. М. Тверитинов

С помощью чувствительной модуляционной методики при 77 К исследовано влияние внешнего электрического поля на спектры поглощения кристаллов LiNbO_3 , активированных ионами Nd^{3+} . На многих линиях в поле, направленном вдоль тригональной оси кристалла, наблюдался линейный эффект Штарка. В поле, перпендикулярном тригональной оси, влияния поля не обнаружено. Свойства эффекта Штарка устанавливают ориентацию постоянных дипольных моментов Nd^{3+} -центров вдоль тригональной оси кристалла, что подтверждает их C_3 -симметрию. Определены количественные характеристики эффекта поля.

Кристаллы метаниобата лития LiNbO_3 (пространственная группа C_{3v}^6), как чистые, так и содержащие примеси редкоземельных ионов, представляют собой один из важнейших материалов квантовой электроники [1]. В настоящей работе исследованы $f-f$ -спектры поглощения $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ и влияние на них внешнего электрического поля.

По существующим представлениям редкоземельные ионы RE^{3+} могут замещать в решетке ниобата лития как ионы Li^+ , так и ионы Nb^{5+} , находящиеся в кислородном октаэдрическом окружении. Точечная симметрия обеих замещаемых позиций характеризуется тригональной точечной группой C_3 [2]. Однако локальная неаксиальная компенсация избыточного заряда примеси может привести к понижению симметрии RE^{3+} -центра. Информация о позиции примесных ионов в кристаллической решетке и механизме компенсации избыточного заряда имеет решающее значение для понимания физических процессов, происходящих в активированных кристаллах, а также весьма существенна как при выращивании этих кристаллов, так и для их практического использования. Эксперименты во внешнем электрическом поле часто позволяют получить такую информацию.

Исследования проводились при 77 К в поляризованном свете с вектором $\mathbf{E} \parallel C_3$ и $\mathbf{E} \perp C_3$, где C_3 — тригональная ось кристалла. Наиболее подробно изучалась группа линий в области 5800–6000 Å, которые отвечают переходам с кристаллических подуровней основного состояния $^4I_{9/2}$ на уровни возбужденных состояний $^2G_{7/2}$ и $^4G_{5/2}$ [3]. Монокристаллы LiNbO_3 с примесью Nd^{3+} были выращены в Исследовательской лаборатории физики кристаллов АН Венгрии из расплава

¹ Исследовательская лаборатория физики кристаллов Венгерской АН, Будапешт.

методом Чохрального с помощью аппаратуры, описанной в [4]. Скорость вытягивания из расплава 1 мм/ч, скорость вращения затравки 10 revol./min, ось роста тригональная (0001). Монодоменизация проводилась в печи после роста током 5мА до охлаждения. Активатор вводился в расплав в виде окисла. Содержание примеси в расплаве около 0.25 вес.%. Монодоменность контролировалась исследованием поверхности образцов под микроскопом после травления в смеси азотной и плавиковой кислот.

Из спектрограмм, полученных в поляризованном свете, видно, что спектр поглощения состоит из полностью и частично поляризованных линий. Полуширина линий 25–60 см⁻¹, что существенно больше, чем в спектрах кристаллов ниобата лития, активированных Er³⁺ и Ho³⁺ [5]. Сильное неоднородное уширение линий Nd³⁺, по-видимому, связано с микроискажениями кристаллической решетки LiNbO₃, вносимыми примесными ионами.

1. Исследования в электрическом поле

При исследовании в электрическом поле оптических спектров примесных ионов, находящихся в безынерсионном кристаллическом поле, в принципе следует ожидать наличия линейного эффекта Штарка. Однако в спектрах экранированных $f-f$ -переходов эффект очень мал по величине [6–8]. Поэтому для обнаружения и исследования влияния внешнего электрического поля на $f-f$ -спектры LiNbO₃:Nd³⁺ была использована чувствительная модуляционная методика [9], позволяющая изучать штарковские расщепления, скрытые в ширине линий.

Рассмотрим более подробно случай нецентросимметричных кристаллов, к которым относится множество важных, с точки зрения практического использования, материалов, в том числе и LiNbO₃. Хотя в таких кристаллах и не может быть инверсионных локальных центров, следует, однако, учесть, что для некоторых безынерсионных центров (D_2 , D_4 , D_6 , 0), а также для многих уровней в других центрах (D_3 , S_4 , D_{2d} , T_d) линейный эффект Штарка вообще не имеет места [10] и может наблюдаться только квадратичный. Поэтому исследование характера эффекта Штарка позволяет получить дополнительную информацию о симметрии локального центра.

Как показано в [9], в случае малых сдвигов и расщеплений контур линии во внешнем поле может быть представлен как

$$K^{\mathcal{E}}(\nu) = K(\nu) + K'(\nu) \sum_i I_i \Delta_i + (1/2)K''(\nu) \sum_i I_i \Delta_i^2 + \dots, \quad (1)$$

где I_i и Δ_i — соответственно относительные интенсивности и сдвиги отдельных компонент расщепления; сумма берется по всем компонентам расщепления; $K(\nu)$ — контур линии в отсутствие поля. При сдвигах, много меньших, чем ширина линии ($\Delta/\Gamma \ll 1$), разностный сигнал, вызванный изменением формы линии в поле, будет

$$\Delta K(\nu, \mathcal{E}) = K^{\mathcal{E}}(\nu) - K(\nu) \simeq K'(\nu) \sum_i I_i \Delta_i. \quad (2)$$

Если используется переменное электрическое поле $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$, то в случае линейного эффекта Штарка

$$\Delta_i = \delta_i \mathcal{E} = \delta_i \mathcal{E}_0 \cos \omega t,$$

а в случае квадратичного эффекта

$$\Delta_i = \gamma_i \mathcal{E}^2 = \gamma_i \mathcal{E}_0^2 \cos^2 \omega t \sim \gamma_i \mathcal{E}_0^2 \cos 2\omega t.$$

Таким образом, согласно (2), форма дифференциального сигнала одинакова и повторяет форму первой производной контура линии по частоте, однако линейный эффект Штарка будет наблюдаться на одинарной частоте поля, а квадратичный — на удвоенной.

При исследовании линейного эффекта Штарка в спектрах поглощения измеряется дифференциальный сигнал пропускания $\Delta \mathcal{J}(\nu, \mathcal{E}_0)$, возникающий из-за периодического изменения контура линии в поле. Нетрудно показать, что для интересующего нас случая линейного по полю эффекта в примесных спектрах нецентросимметричных кристаллов при расщеплении линии, много меньшим ее ширины, дифференциальный сигнал имеет вид

$$\Delta \mathcal{J}(\nu, \mathcal{E}_0) = \mathcal{J}_0(\nu) e^{-K(\nu)} K'(\nu) \mathcal{E}_0 \sum_i I_i \delta_i. \quad (3)$$

Заметим, что при регистрации дифференциального сигнала входящая в (3) в виде множителя величина $\mathcal{J}(\nu) = \mathcal{J}_0(\nu) e^{-K(\nu)}$ поддерживалась постоянной. Интегрированием обеих частей (3) можно получить

$$\sum_i I_i \delta_i = \frac{\int \frac{(\nu - \bar{\nu}) \Delta \mathcal{J}(\nu, \mathcal{E}_0)}{\mathcal{J}_0(\nu) e^{-K(\nu)}} d\nu}{\mathcal{E}_0 \int K(\nu) d\nu}, \quad (4)$$

где $\bar{\nu}$ — положение центра тяжести линии. Таким образом, из экспериментально измеряемых величин $\Delta \mathcal{J}(\nu, \mathcal{E}_0)$ и $K(\nu)$ можно по (4) определить интегральную характеристику расщепления $\sum_i I_i \delta_i$.

Для редкоземельных ионов с нечетным числом электронов (к которым относятся и ионы Nd^{3+} ; электронная конфигурация $4f^3$), находящихся в тригональном кристаллическом поле C_3 , возможны лишь орбитально невырожденные состояния E'_1 и E'_2 . Влияние на эти состояния оказывает лишь поле, направленное вдоль тригональной оси $\mathcal{E} \parallel C_3$ [10], вызывающее сдвиг уровней $\Delta \nu = d \mathcal{E}_z$, где d — постоянный электрический дипольный момент иона в соответствующем состоянии.

Следует заметить, что, согласно правилам отбора для электрических дипольных переходов в примесном центре, обладающем точечной симметрией C_3 , возможны полностью поляризованные переходы $E'_2 \rightarrow E'_2$ с вектором $\mathbf{E} \parallel C_3$, полностью поляризованные переходы $E'_1 \rightleftharpoons E'_2$ с вектором $\mathbf{E} \perp C_3$ и частично поляризованные переходы $E'_1 \rightarrow E'_1$ [11]. Из анализа поляризованных спектров следует, что симметрия самого нижнего подуровня основного состояния E'_1 .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электрическое поле $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos 2\pi ft$ прикладывалось к противоположным граням ориентированной кристаллической пластинки. Спектр поглощения наблюдался в поперечном направлении в поляризованном свете. В области исследуемых линий на одинарной частоте f (≈ 5 kHz) измерялся дифференциальный сигнал пропускания $\Delta\mathcal{J}(\nu, \mathcal{E}_0)$.

На опыте в электрическом поле $\mathcal{E} \parallel C_3$ дифференциальный сигнал $\Delta\mathcal{J}(\nu, \mathcal{E}_0)/\mathcal{J}(\nu)$ наблюдался на многих линиях поглощения $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (рис. 1, 2). Спектральная форма дифференциального сигнала в согласии с (2) имела вид первой производной контура линии по частоте, причем максимум поглощения совпадал с точкой перегиба дифференциальной кривой. Сигнал такой формы характерен для линейного эффекта Штарка в нецентросимметричных кристаллах и свидетельствует о сдвиге центра тяжести линий в поле. Величина амплитуды дифференциального сигнала связана с величиной сдвига линии. Зависимость величины амплитуды дифференциального сигнала от напряженности внешнего электрического поля, как и следовало ожидать, оказалась линейной (рис. 3). Какого-либо влияния поля, направленного перпендикулярно тригональной оси кристалла, в спектрах $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ не обнаружено (рис. 2).

Проведена количественная обработка дифференциальных кривых. С помощью соотношения (4) определены интегральные характеристики эффекта электрического поля $\sum_i I_i \delta_i$.² Так, например, для ли-

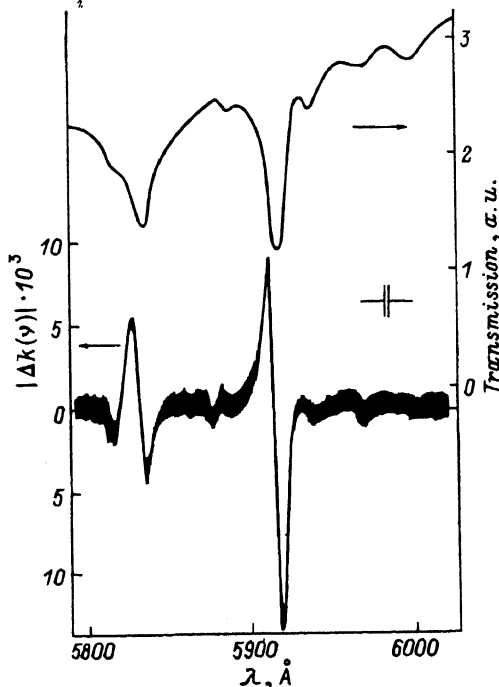


Рис. 1. Спектр пропускания $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ и соответствующий дифференциальный сигнал $\Delta K(\nu) = \Delta\mathcal{J}(\nu)/\mathcal{J}(\nu)$ в поле 63 kV/cm.

$\mathcal{E} \parallel C_3, \mathbf{E} \parallel C_3$.

² В данном случае в электрическом поле происходит только «жесткий» сдвиг линий и $\sum_i I_i \delta_i = \delta = d_{\text{eff}}$, где d_{eff} — эффективный дипольный момент, равный раз-

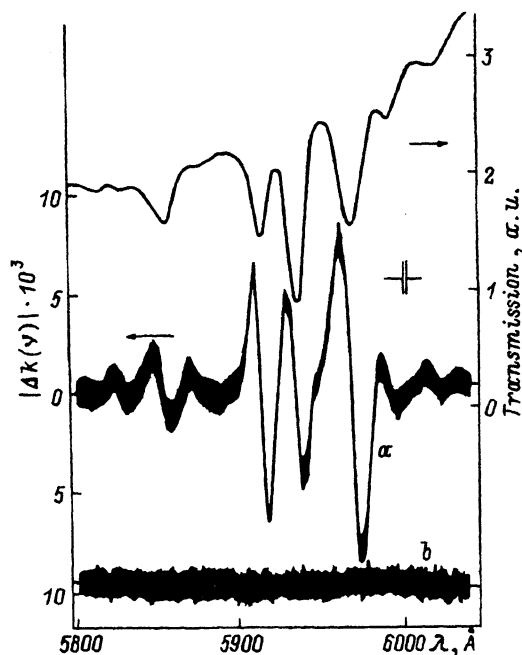


Рис. 2. Спектр пропускания $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ и соответствующий дифференциальный сигнал $\Delta k(\nu) = \Delta J(\nu)/J(\nu)$ в поле 66 kV/cm .

$E \perp C_3$, $E \parallel C_3$ (a), $E \perp C_3$ (b).

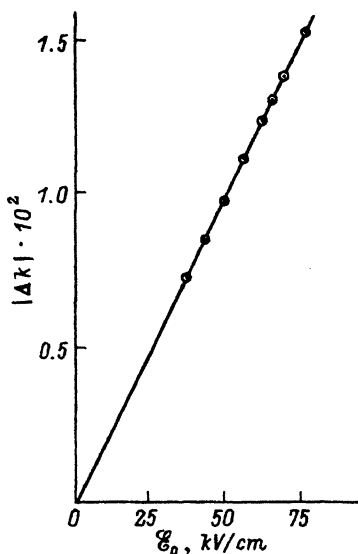


Рис. 3. Зависимость величины дифференциального сигнала в области длинноволнового склона линии 5912 \AA $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ от величины напряженности внешнего электрического поля.

$E \parallel C_3$, $E \parallel C_3$.

нии 5912 \AA , имеющей полуширину 32 cm^{-1} , величина сдвига составила $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/(\text{V/cm})$, а для линии 5832 \AA при полуширине 52 cm^{-1} соответственно $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/(\text{V/cm})$. Заметим, что величины штарковских сдвигов в спектрах Nd^{3+} меньше, чем в спектрах других редкоземельных ионов [6,8].

Результаты исследования эффекта Штарка в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}^{3+}$ устанавливают ориентацию постоянных дипольных моментов Nd^{3+} -центров вдоль тригональной оси кристалла, что свидетельствует об их C_3 -симметрии. Такой симметрией могут обладать RE^{3+} -центры либо при локальной компенсации избыточного заряда, не нарушающей аксиальной C_3 -симметрии примесного центра, либо, что более вероятно, при нелокальной компенсации. Последняя ситуация, очевидно, реализуется при одновременном замещении RE^{3+} ионами Li^+ и Nb^{5+} позиций в решетке. Подобное замещение в значительной степени решает проблему компенсации избыточного заряда и приводит к образованию близких по структуре центров. В пользу такого заключения свидетельствуют проявляющаяся в оптических спектрах множественность центров [12] и данные ЭПР [13], указываю-

ности электрических дипольных моментов возбужденного и основного состояния перехода.

щие на существование даже при малых концентрациях активатора двух различных спектров ионов Nd^{3+} , находящихся в разном кристаллическом окружении, но обладающем аксиальной симметрией. Интересно также отметить, что результаты компьютерного моделирования процессов легирования $LiNbO_3$ [14] привели к выводу, что механизм самокомпенсации, т.е. одновременного замещения ионами примеси ионов Li^+ и Nb^{5+} в примерно равной концентрации, является наиболее благоприятным механизмом для внедрения примесей в решетку ниобата лития.

В заключение еще раз обратим внимание на существенные различия наблюдения эффекта Штарка в центросимметричных и нецентросимметричных кристаллах. В кристаллах с инверсией эффект поля наблюдается на удвоенной частоте внешнего поля, при этом форма дифференциального сигнала в случае линейного эффекта Штарка — вторая производная контура линии по частоте, а в случае квадратичного — первая производная [9]. В нецентросимметричных же кристаллах, как показано в настоящей работе, форма сигнала для случаев линейного и квадратичного эффектов одинакова и соответствует ходу первой производной контура линии по частоте, однако линейный эффект проявляется на одинарной частоте внешнего электрического поля, а квадратичный следует ожидать на удвоенной.

Авторы благодарны А.А.Каплянскому за критические замечания.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 94-02-06292а).

Список литературы

- [1] Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития. М.: Наука, 1975. 223 с.
- [2] Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. N 6-7. P. 997-1012.
- [3] Dieke G.H., Crosswhite H.M. // Appl. Opt. 1963. V. 2. N 7. P. 675-686.
- [4] Schmidt F., Voszka R. // Crystal Research and Technology. 1981. V. 16. N 11. P. K127-K128.
- [5] Skvortsov A.P., Polgár K. // Acta Physica Hungarica. 1991. V. 70. N 1-2. P. 113-119.
- [6] Каплянский А.А., Медведев В.Н., Скворцов А.П. // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. № 2. С. 368-374; 1975. Т. 39. № 4. С. 775-776.
- [7] Каплянский А.А., Медведев В.Н., Скворцов А.П. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 8. С. 2392-2397.
- [8] Медведев В.Н., Скворцов А.П. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. № 4. С. 758-763.
- [9] Каплянский А.А., Медведев В.Н., Скворцов А.П. // Опт. и спектр. 1970. Т. 29. № 5. С. 905-915.
- [10] Каплянский А.А., Медведев В.Н. // Опт. и спектр. 1967. Т. 23. № 5. С. 742-755.
- [11] Каплянский А.А. // Опт. и спектр. 1964. Т. 16. № 4. С. 602-614.
- [12] Gabrielyan V.T., Kaminskii A.A., Li L. // Phys. Stat. Sol.(a). 1970. V. 3. P. K37-K42.
- [13] Евланова Н.Ф., Корниенко Л.С., Рашкович Л.Н., Рыбалтовский А.О. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 6. С. 1920-1926.
- [14] Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. N 1. P. 201-210.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
13 мая 1994 г.