

04,06,09

Фотолюминесценция ниобата лития, легированного медью

© В.С. Горелик^{1,2}, А.Ю. Пятышев^{2,3}, Н.В. Сидоров⁴

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия

³ АО „НПП „Исток“ им. Шокина“,
Фрязино, Россия

⁴ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН,
Апатиты, Россия

E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2017 г.)

Зарегистрированы спектры фотолюминесценции монокристалла ниобата лития, легированного медью при возбуждении светодиодами видимого и ультрафиолетового диапазонов, а также импульсно-периодическим лазером с длиной волны генерации 266 нм. При резонансном возбуждении светодиодом с длиной волны 527 нм наблюдалось резкое возрастание (на два порядка) интенсивности фотолюминесценции. При возбуждении светодиодом с длиной волны 467 нм обнаружены многофонные повторения в спектре фотолюминесценции в спектральном диапазоне 520–620 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-52-00026 Бел_а) и БРФФИ (грант Ф16Р-063).

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45784.339

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития [1–4] находят широкое применение в различных электро- и акустооптических устройствах, а также используются как активные компоненты в нелинейной оптике. Ряд свойств этих кристаллов зависит от присутствия структурных дефектов, возникающих при росте кристалла или под действием внешних излучений [5–7]. Поэтому исследование оптических свойств кристаллов ниобата лития с различными примесями и дефектами является актуальной задачей. В частности, представляет интерес установление возможности управления оптическими и электрическими свойствами ниобата лития путем его легирования различными ионами [8,9]. Введение в ниобат лития примесных центров с электронными переходами в видимой области спектра (Fe, Cu) позволяет реализовать резонансное воздействие на такие кристаллы излучением видимого диапазона. При этом открываются возможности для повышения интенсивности сигнала фотолюминесценции, а также для эффективного возбуждения инфракрасно-активных мод кристаллической решетки ниобата лития.

Фотолюминесценцию стехиометрического кристалла ниобата лития ранее [10] удалось наблюдать в синей области спектра только при низких температурах (4.2 К), при возбуждении ультрафиолетовыми источниками. Спектр имел вид широкой полосы с максимумом около 450 нм. Легирование ниобата лития ионами железа (Fe^{2+}) приводит к смещению максимума спектра фотолюминесценции нелегированного кристалла из синей области в красную со сдвигом на 200 нм. При этом интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации ионов железа [11,12].

Легирование ионами хрома (Cr^{3+}) приводит к интенсивной фотолюминесценции в красной области спектра [13]. Было показано, что форма и относительная интенсивность каждой полосы в спектре люминесценции зависит от концентрации ионов хрома и внутренних дефектов кристалла. Установлено, что в спектре фотолюминесценции ниобата лития, легированного ионами тербия (Tb^{3+}), наблюдается безызлучательная релаксация состояний $^5\text{D}_3$ в $^5\text{D}_4$ и интенсивная полоса излучения с максимумом 550 нм [14]. Легирование ниобата лития ионами эрбия (Er^{3+}) приводит к появлению двух интенсивных полос люминесценции в ИК-области (1010 и 1500 нм) [15]. Обнаружено [16], что легирование ионами магния (Mg^{2+}) кристаллов ниобата лития, содержащих примеси ионов тулия (Tm^{3+}) и эрбия (Er^{3+}), не влияет на спектральное положение максимумов интенсивности фотолюминесценции. При анализе спектров люминесценции кристалла ниобата лития, легированного ионами эрбия (Er^{3+}) и иттербия (Yb^{3+}), установлено, что наличие парных центров может привести к существенному изменению времени жизни возбуждения в примесной системе кристалла [17]. За счет добавления ионов калия (K^+) к ниобату лития, легированному гольмием (Ho^{3+}) и иттербием (Yb^{3+}), удается увеличить сигнал люминесценции кристалла в зеленой области спектра в 20 раз [18].

В настоящей работе впервые сообщается о наблюдении интенсивной фотолюминесценции при комнатной температуре в монокристаллах ниобата лития, легированных медью, при использовании в качестве источников возбуждающего излучения различных источников света ультрафиолетового и видимого диапазонов.

При комнатной температуре ниобат лития находится в полярной фазе и является одноосным оптически отрицательным кристаллом. Точечная группа симметрии этого кристалла C_{3v} не содержит центра инверсии; пространственная группа $C_{3v}^6(R\bar{3}c)$ относится к ромбоэдрической сингонии. При этом параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 5.15 \text{ \AA}$, $c = 13.86 \text{ \AA}$ и $\alpha = 55^\circ 53'$ [2,19]. В примитивной ячейке содержится две формульные единицы LiNbO_3 . При температуре $T_c = 1483 \text{ K}$ в этом кристалле происходит сегнетоэлектрический фазовый переход в неполярную (параэлектрическую) фазу, пространственная группа симметрии которой — $D_{3d}^6(R\bar{3}c)$. В соответствии с результатами теоретико-группового анализа, представления вектора \mathbf{V} , псевдовектора $\tilde{\mathbf{V}}$ и оптического представления T_{opt} , классифицирующего фундаментальные моды кристаллической решетки, для сегнетоэлектрической фазы ниобата лития соответственно имеют вид [20]

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{V}} &= A_2 + E; \quad \mathbf{V} = A_1(z) + E; \\ T_{\text{opt}} &= 4A_1(z) + 9E + 5A_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Монокристаллы ниобата лития выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского [21,22]. Образец для исследований имел вид прямоугольного параллелепипеда с заданным направлением сегнетоэлектрической оси Z, соответствующей наибольшей стороне прямоугольника. В результате был выращен конгруэнтный кристалл ниобата лития с примесью меди Cu^+ с весовой концентрацией 0.043 mass.%. Выращенные кристаллы имели красно-желтый цвет [23,24].

Возбуждение спектров фотолюминесценции (ФЛ) в исследуемом кристалле осуществлялось четвертой гармоникой (266 nm) лазера $\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$ и полупроводниковыми светодиодами с длинами волн 369, 385, 410, 467 и 527 nm. Принципиальные схемы экспериментальных установок приведены на рис. 1 и 2.

Возбуждающее излучение, выходящее из лазера или светодиода, фокусировалось линзой на вход кварцевого световода. Лазер на алюмоиттриевом гранате генерировал импульсно-периодическое излучение с длиной волны 266 nm, шириной линии генерации 3 nm, со средней мощностью генерации 10 mW, с частотой следования импульсов 3 kHz при их длительности 10 ns. Пиковая плотность мощности возбуждающего ультрафиолетового излучения на поверхности монокристалла составляла 10^5 W/cm^2 . Средняя мощность генерации светодиодов составляла 20 mW, ширина линии генерации 20 nm. При помощи световодов (см. рис. 1 и 2) возбуждающее излучение подводилось к исследуемому образцу. Вторичное излучение (фотолюминесценция) при помощи других световодов направлялось на входную щель миниспектрометра FSD-8 и передавалось на компьютер для анализа. Возбуждающее и вторичное излучения распространялись в направлении сегнетоэлектрической оси исследуемого монокристалла.

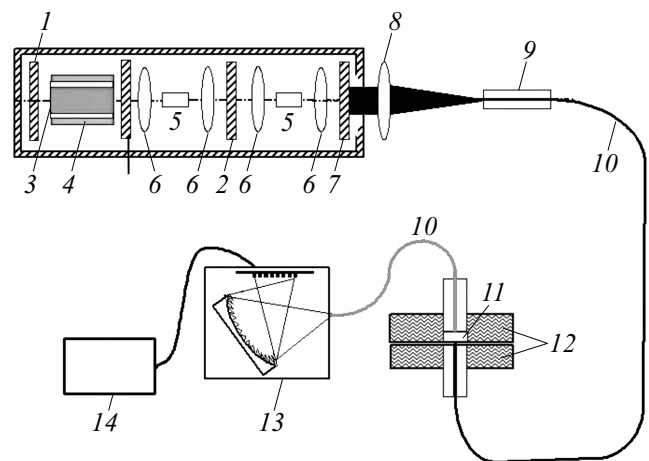


Рис. 1. Схема „на просвет“ для регистрации спектров ФЛ с использованием четвертой гармоники лазера $\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$ ($\lambda = 266 \text{ nm}$): 1, 2, 7 — диэлектрические зеркала; 3 — активный элемент лазера; 4 — светодиоды „накачки“; 5 — нелинейно-оптические кристаллы; 6, 8 — линзы; 9 — фиксатор световода (кварцевого волокна); 10 — световод; 11 — ориентированный кристалл ниобата лития; 12 — кювета; 13 — миниспектрометр FSD-8; 14 — компьютер.

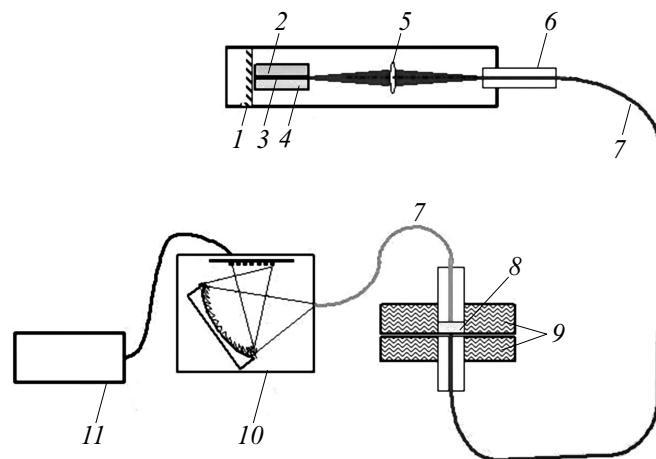


Рис. 2. Схема „на просвет“ для регистрации спектров ФЛ с использованием полупроводниковых светодиодов: 1 — диэлектрическое зеркало; 2–4 — полупроводниковый светодиод; 5 — линза; 6 — фиксатор световода (кварцевого волокна); 7 — световод; 8 — ориентированный кристалл ниобата лития; 9 — кювета; 10 — миниспектрометр FSD-8; 11 — компьютер.

Рис. 3 иллюстрирует вид зарегистрированных спектров ФЛ в кристаллах ниобата лития, легированных медью с концентрацией 0.043 mass.%. Пунктиром приведен схематический спектр излучения лазера или светодиодов.

Как видно из рис. 3, при возбуждении фотолюминесценции коротковолновым излучением с длинами волн (266, 369, 385 и 410 nm) спектр ФЛ имеет вид широкой полосы. При возбуждении ФЛ светодиодом с длиной

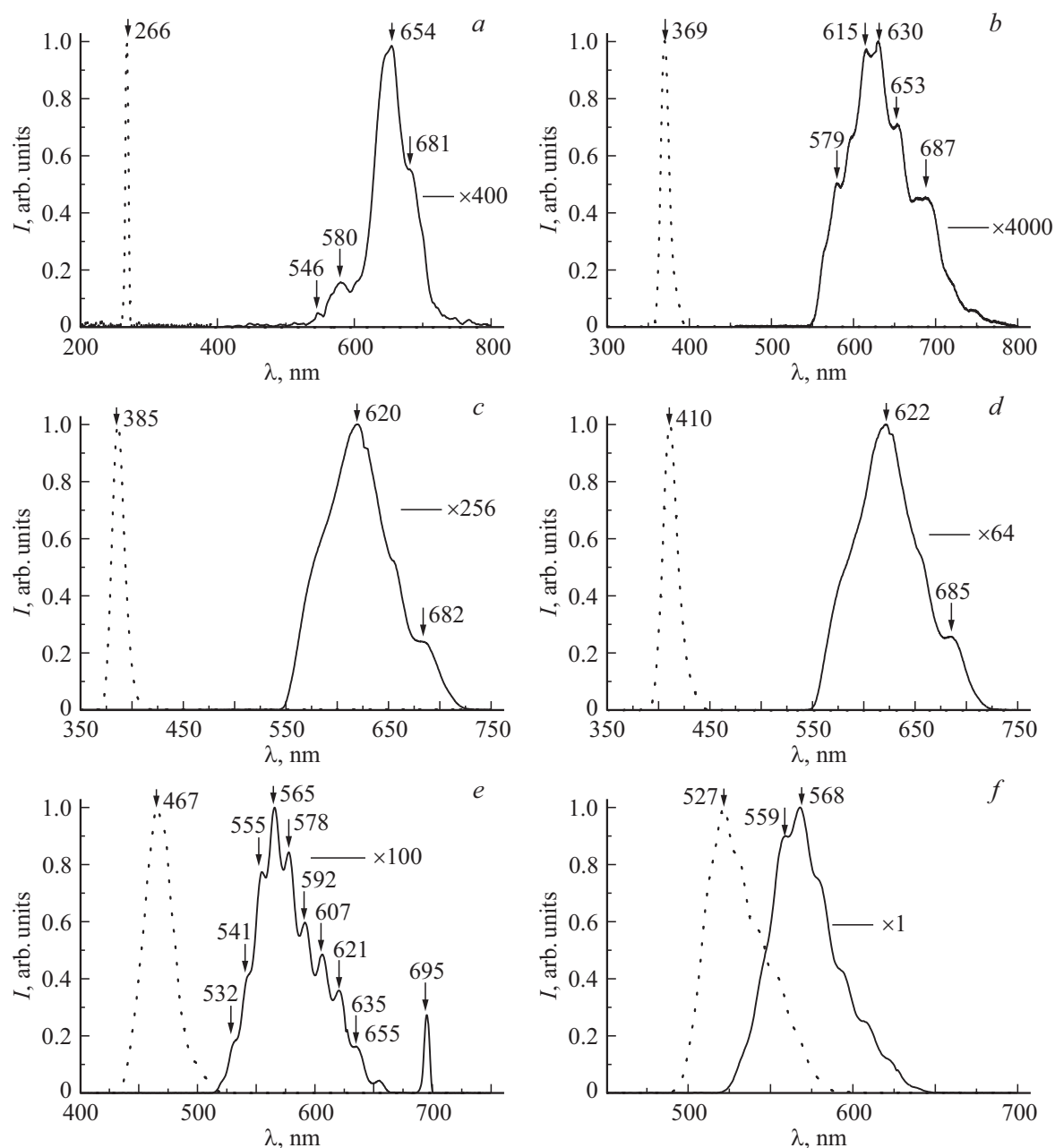


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции в кристаллах ниобата лития, легированных медью при возбуждении различными источниками излучения: *a* — $\lambda = 266$ nm (четвертая гармоника твердотельного лазера); *b* — $\lambda = 369$ nm (полупроводниковый светодиод); *c* — $\lambda = 385$ nm (полупроводниковый светодиод); *d* — $\lambda = 410$ nm (полупроводниковый светодиод); *e* — $\lambda = 467$ nm (полупроводниковый светодиод); *f* — $\lambda = 527$ nm (полупроводниковый светодиод).

волны 467 nm форма спектра фотолюминесценции переходит от континуальной к дискретной. Таким образом, форма спектра ФЛ оказалась зависящей от длины волны возбуждающего излучения. Наибольшая интенсивность спектра ФЛ соответствует резонансному возбуждению ($\lambda = 527$ nm). При переходе к коротковолновому возбуждению интенсивность ФЛ резко падала (см. рис. 3, *a-f*). С увеличением длины волны возбуждающего излучения максимум спектра фотолюминесценции смещался в сторону более коротких длин волн.

При возбуждении ФЛ светодиодом с длиной волны 467 nm (см. рис. 3, *e*) в спектре полосы ФЛ обнаруживаются множественные резкие пики. В таблице приведены длины волн, соответствующие этим пикам, и спектральные сдвиги Δ . Модуль среднего значения спектрального сдвига составляет: $|\bar{\Delta}| = 390.6$ cm^{-1} . Точность определения спектральных сдвигов Δ (см. таблицу) составляет ± 50 cm^{-1} . В соответствии с результатами анализа спектров комбинационного рассеяния [20,25–30] соответствующие фононы (см. таблицу) относятся к $2A_1(z)$

и $3A_1(z)$ инфракрасно-активным модам. Номера 2 и 3 соответствуют второй и третьей фундаментальным модам типа A_1 .

На основе использования модели одного полярного осциллятора, соответствующего примесному экситону иона меди, приведем вид дисперсионных кривых поляритонных волн в обсуждаемом кристалле. Закон дисперсии поляритонов находится из соотношения:

$$\omega^2 = \frac{c_0^2 k^2}{\varepsilon(\omega)}, \quad (2)$$

где диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ обусловлена вкладом полярных мод кристаллической решетки, а также полярной моды примесного центра, приводящего к поглощению в видимой области спектра. Ограничимся учетом только одной резонансной частоты, соответствующей поглощению примесным экситоном в видимой области спектра. При этом диэлектрическая проницаемость принимает вид

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (3)$$

Здесь ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная, $\omega = (2\pi c_0)/\lambda = 2\pi c_0 \nu$, ω_0 , ω_l — круговые частоты поперечной и продольной примесной моды соответственно. Подставляя (3) в (2) получаем уравнение для дисперсионных кривых поляритонов

$$\omega^4 - \omega^2 \frac{\omega_l^2 \varepsilon_\infty + c_0^2 k^2}{\varepsilon_\infty} + \frac{\omega_0^2 c_0^2 k^2}{\varepsilon_\infty} = 0. \quad (4)$$

В результате решение для двух поляритонных ветвей имеет вид

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{\omega_l^2 + c^2 k^2}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\omega_0^2 c^2 k^2}{(\omega_l^2 + c^2 k^2)^2}} \right). \quad (5)$$

Здесь $c^2 = \frac{c_0^2}{\varepsilon_\infty}$. С учетом значения длин волн резонансного поглощения примесного экситона ($\lambda_0 = 525$ nm) и

Длины волн, соответствующие максимумам спектра ФЛ на рис. 3,е, и спектральные сдвиги Δ между ними. Здесь λ_i — длина волны максимума интенсивности в спектре ФЛ

i	λ_i , nm	λ_{i-1} , nm	$\frac{1}{\lambda_i}$, cm ⁻¹	$\frac{1}{\lambda_{i-1}}$, cm ⁻¹	$\Delta = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_{i-1}}$, cm ⁻¹
1	532.4		18782.9		
2	541.4	532.4	18470.6	18782.9	-312.3
3	554.6	541.4	18031.0	18470.6	-439.6
4	565.4	554.6	17686.6	18031.0	-344.4
5	577.8	565.4	17307.0	17686.6	-379.6
6	591.6	577.8	16903.3	17307.0	-403.7
7	606.6	591.6	16485.3	16903.3	-418.0
8	620.6	606.6	16113.4	16485.3	-371.9
9	635.4	620.6	15738.1	16113.4	-375.3
10	655.0	635.4	15267.2	15738.1	-470.9

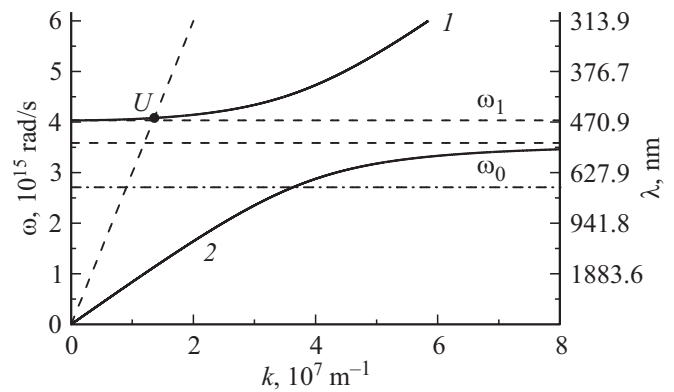


Рис. 4. Поляритонные кривые полярного осциллятора, соответствующего примесному экситону иона меди.

максимального пропускания в спектре ФЛ ($\lambda_l = 467$ nm; см. рис. 3,ф) используем следующие значения величин для построения дисперсионных кривых поляритонов: $\omega_0 = 3.588 \cdot 10^{15}$ rad/s; $\omega_l = 1.12\omega_0 = 4.033 \cdot 10^{15}$ rad/s; $\varepsilon_\infty = 10$. На рис. 4 приведены соответствующие поляритонные кривые, построенные с использованием уравнения (5). На этом рисунке приведены также значения ω_0 , ω_l и дисперсионная зависимость $\omega = c_0 k$ (пунктиром), соответствующая закону дисперсии для фотонов в вакууме. При этом на рисунке штрих-пунктирной линией отмечено положение линии 695 nm.

Точка U соответствует пересечению прямой $\omega = c_0 k$ и верхней дисперсионной ветви поляритонов. Ее координаты имеют значения: $k = 1.361 \cdot 10^7$ m⁻¹ и $\omega = 4.08 \cdot 10^{15}$ rad/s, что соответствует длине волны 461.7 nm. В этой точке показатель преломления равен единице и пропускание кристалла является максимальным.

Групповая скорость поляритонов, с учетом (4), может быть определена из следующего соотношения:

$$V_{gr} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{c^2 k (\omega^2 - \omega_0^2)}{2\omega^3 - \omega(\omega_l^2 + c^2 k^2)} = \frac{c_0 (\omega^2 - \omega_0^2)^2}{\omega^4 - \omega_0^2 (2\omega^2 - \omega_l^2)} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_l^2}{\varepsilon_\infty (\omega^2 - \omega_0^2)}}. \quad (6)$$

На рис. 5 и 6 представлены зависимости групповых скоростей поляритонов от волнового вектора и круговой частоты для верхней и нижней ветвей (кривые 1 и 2 соответственно), вычисленные с использованием соотношения (6).

На этих же рисунках приведены значения ω_0 , ω_l и скорость света в вакууме c_0 (пунктиром). Как видно из рис. 5 и 6, в точке, соответствующей унитарному поляритону (точка U), групповая скорость поляритонов очень мала ($V_{gr} = 7.366 \cdot 10^6$ m/s).

Таким образом, анализ спектров фотолюминесценции в кристаллах ниобата лития, легированных медью, показал, что при возбуждении ФЛ коротковолновым

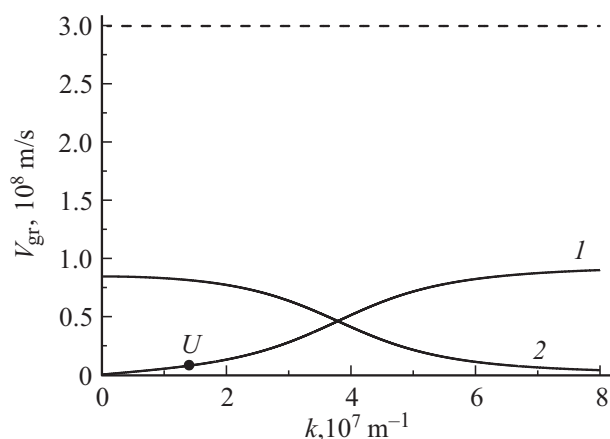


Рис. 5. Зависимость групповой скорости поляритонов от волнового вектора: 1 соответствует верхней поляритонной ветви, 2 — нижней поляритонной ветви рис. 4.

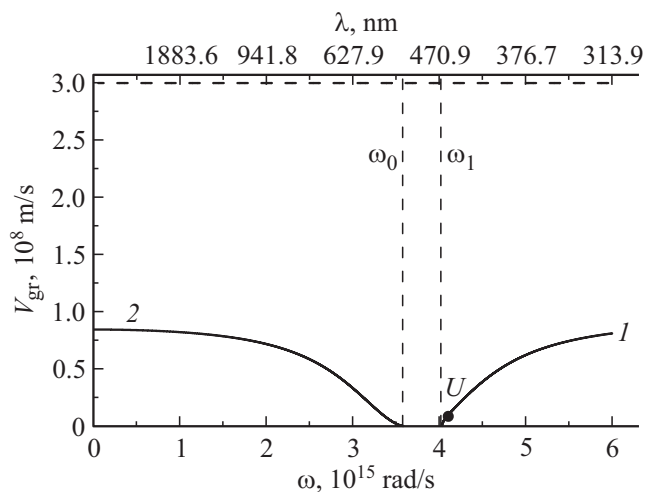


Рис. 6. Зависимость групповой скорости поляритонов от круговой частоты: 1 соответствует верхней поляритонной ветви, 2 — нижней поляритонной ветви рис. 4.

излучением (266, 369, 385, 410 и 467 nm) в видимой области спектра обнаруживается многофотонное вторичное излучение, соответствующее резонансной комбинационной опалесценции с возбуждением полярных фононов. Так как соответствующая мода $A_1(Z)$ является инфракрасно-активной, наблюдаемый эффект представляет интерес для создания источников терагерцового электромагнитного излучения при возбуждении ФЛ в кристаллах ниобата лития, легированных медью, источниками видимого и ультрафиолетового диапазонов. Аномальное замедление групповой скорости поляритонной волны на частоте унитарного поляритона представляет интерес для когерентного возбуждения поляритонных состояний, для реализации бозе-эйнштейновской конденсации экситонных поляритонов верхней ветви [31,32], для наблюдения процессов двухфотонного поглоще-

ния [33], а также для формирования связанных состояний поляритонов в диэлектрической среде [34–36].

Список литературы

- [1] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein. *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 997 (1966).
- [2] J.G. Bergman, A. Ashkin, A.A. Ballman, J.M. Dziedzic, H.J. Levinstein, R.G. Smith. *Appl. Phys. Lett.* **12**, 92 (1968).
- [3] R.S. Weis, T.K. Gaylord. *Appl. Phys. A* **37**, 191 (1985).
- [4] A.S. Barker, R. Loudon. *Phys. Rev.* **158**, 433 (1967).
- [5] O.F. Schirmer, O. Thiemann, M.J. Wohlecke. *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 185 (1991).
- [6] T. Volk, M. Wöhlecke. *Lithium Niobate. Defects. Photo refraction and Ferroelectric Switching*. Springer (2008). 250 p.
- [7] P. Günter, J.P. Huignard. *Photorefractive Materials and Their Applications*. Springer (2006). 426 p.
- [8] N.V. Kukhtarev, T.V. Kukhtereva, G. Stargell, J.C. Wang. *J. Appl. Phys.* **106**, 014111 (2009).
- [9] X. Zhang, J. Wang, B. Tang, X. Tan, R.A. Rupp, L. Pan, Y. Kong, Q. Sun, J. Xu. *Opt. Express* **17**, 9981 (2009).
- [10] M.H.J. Emond, M. Wiegel, G. Blasse, R. Feigelson. *Mater. Res. Bull.* **28**, 1025 (1993).
- [11] R. Parsons, W.D. Cornish, L. Young. *Appl. Phys. Lett.* **27**, 654 (1975).
- [12] A. Harhira, L. Guilbert, P. Bourson, H. Rinnert. *Appl. Phys. B* **92**, 555 (2008).
- [13] F. Lhommeyk, P. Boursony, M.D. Fontanay, G. Malovichkoyz, M. Ailleriey, E. Kokanyanx. *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, 1137 (1998).
- [14] M. Lee, K.-S. Lim, S.-K. Lee, V.-T. Pham, K. Kitamura, S. Takekawa. *J. Lumin.* **102–103**, 644 (2003).
- [15] E.P. Kokanyan, G.G. Demirkhanyan, E. Steveler, H. Rinnert, M. Aillerie. *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* **15**, 76 (2012).
- [16] T. Tsuboi, S.M. Kaczmarek, Y. Nakai, W. Huang. *J. Lumin.* **149**, 99 (2014).
- [17] P.H. Muzhikyan. *J. Contemp. Phys.* **46**, 17 (2011).
- [18] R. Wang, Z. Liu, Y. Li. *Spectrosc. Lett.* **50**, 394 (2017).
- [19] Y. Shiozaki, T. Mitsui. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1057 (1963).
- [20] В.С. Горелик, П.П. Свербиль. *Неорган. материалы* **51**, 1190 (2015).
- [21] Y. Zhang, Y.H. Xu, M.H. Li, Y.Q. Zhao. *J. Cryst. Growth* **233**, 537 (2001).
- [22] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, A.A. Yanichev, A.A. Gabain, A.A. Kruk, K.Ya. Bormanis, V.Ya. Shur. *Ferroelectrics* **462**, 80 (2014).
- [23] A.K. Petrosyan, R.M. Khachatryan, E.G. Sharoyan. *Phys. Status. Solidi B* **122**, 725 (1984).
- [24] S. Kaczmarek. *Ferroelectrics* **256**, 175 (2001).
- [25] W.D. Johnston, Jr. *Phys. Rev. B* **1**, 3494 (1970).
- [26] В.С. Горелик, О.Г. Золотухин, М.М. Сушинский. *ФТТ* **22**, 1024 (1980).
- [27] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, А.А. Габаин, О.Ю. Пикуль, А.Н. Смирнов. *Оптика и спектроскопия* **115**, 597 (2013).
- [28] Н.В. Сидоров, А.А. Крук, А.А. Яничев, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин. *Оптика и спектроскопия* **117**, 577 (2014).

- [29] Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.А. Яничев, А.А. Габаин, О.В. Макарова, О.Ю. Пикуль. Кристаллография **59**, 794 (2014).
- [30] V.S. Gorelik, N.V. Sidorov, A.I. Vodchit. Phys. Wave Phenomena **25**, 10 (2017).
- [31] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J.M.J. Keeling, F.M. Marchetti, M.H. Szymańska, R. André, J.L. Staehli, V. Savona, P.B. Littlewood, B. Deveaud, Le Si Dang. Nature **443**, 409 (2006).
- [32] В.Б. Тимофеев. ФТП **46**, 865 (2012).
- [33] В.И. Бредихин, М.Д. Галанин, В.Н. Генкин. УФН **110**, 3 (1973).
- [34] V.S. Gorelik. Acta Phys. Hung. A **26**, 37 (2006).
- [35] V.S. Gorelik. J. Russ. Laser Res. **27**, 400 (2006).
- [36] V.S. Gorelik. Laser Phys. **18**, 1479 (2008).