

Двухфотонная поляризационная спектроскопия кристаллов LiF с лазерными F_2 -центрами окраски

© И.В. Ермаков, Т.Т. Басиев, К.К. Пухов, В. Геллерманн*

Научный центр лазерных материалов и технологий института общей физики Российской академии наук, 117942 Москва, Россия

* Department of Physics, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, USA

E-mail: pukhov@lst.gpi.ru

(Поступила в окончательном виде 6 сентября 1999 г.)

Измерены и рассчитаны зависимости поляризации и интенсивности люминесценции кристаллов LiF: F_2 от поляризации мощного лазерного излучения ($\lambda_{ex} = 1064$ nm), вызывающего двухфотонное возбуждение F_2 -центров. Показано, что при двухфотонном переходе происходит возбуждение неизвестного ранее электронного уровня F_2 -центров с симметрией A_{1g} .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 97-02-17699) и Программой фундаментальной спектроскопии министерства науки и технологии Российской Федерации.

Кристаллы LiF с центрами окраски (ЦО) являются перспективными кристаллическими средами для получения перестраиваемого излучения в видимой и ближней ИК областях спектра [1]. В настоящей работе продолжено исследование энергетической структуры ЦО в кристаллах LiF методами двухфотонной лазерной спектроскопии.

В [2] была предложена и апробирована на F_3^+ -ЦО в LiF методика двухфотонной поляризационной спектроскопии, являющаяся расширением метода поляризованной люминесценции Феофилова [3,4] на процессы люминесценции, возбуждаемой двумя квантами света. Такое расширение метода Феофилова позволяет обнаруживать и исследовать спектральные характеристики электронных уровней, которые по ряду причин (например, в силу симметричного запрета) не могут быть обнаружены методами однофотонной спектроскопии. Указанная выше методика применена в данной работе к исследованию нейтральных F_2 -ЦО в кристалле LiF, в результате чего обнаружено наличие и установлен тип симметрии ранее неизвестного электронного уровня.

В настоящее время можно считать установленным, что F_2 -центры, обуславливающие мощные M -полосы поглощения в синезеленой и полосы люминесценции в красной областях спектра (табл. 1), представляют собой собственные дефекты, состоящие из двух F -центров, расположенных в соседних узлах анионной подрешетки.

Они ориентированы вдоль кристаллографических направлений типа [110], являющихся в кубических ионных кристаллах поворотными осями симметрии второго порядка C_2 . Такая модель убедительно подтверждается исследованиями поляризованной люминесценции [3–5]; дихроизма поглощения, наведенного фотохимически активным светом [6]; электрических [7] и магнитных [8] свойств кристаллов LiF и других щелочногалогидных кристаллов с F_2 -центрами. Таким образом, F_2 -ЦО имеет три взаимно перпендикулярные оси второго порядка C_2 , три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии σ , центр симметрии I , а потому принадлежит к точечной группе симметрии D_{2h} . Классифицируя электронные состояния F_2 -ЦО по неприводимым представлениям группы D_{2h} , можно установить, что из основного состояния (с симметрией A_{1g}) разрешены электродипольные переходы в возбужденные состояния B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} [9]. Следовательно, в спектре поглощения должны наблюдаться три полосы; дипольные моменты соответствующих переходов ориентированы вдоль направлений [100], [110] и [111] (в дальнейшем будем считать ось z оптического центра направленной по [100], а ось y — по [110]).

В табл. 1 приведены спектральные характеристики F_2 -ЦО в LiF, там же для сравнения приведены спектральные характеристики F_2^- - и F_3^+ -ЦО.

Таблица 1. Спектральные характеристики некоторых центров окраски в кристаллах LiF. λ_m — длина волны в максимуме полосы, $\Delta\nu$ — ширина полосы, σ_m — сечение, τ — время жизни, η — квантовый выход люминесценции, λ_{ZPL} — длина волны для бесфонной линии

Центры окраски	Поглощение			Люминесценция					
	λ_m , nm	$\Delta\nu$, cm^{-1}	$\sigma_m \cdot 10^{17}$, cm^2	λ_m , nm	$\Delta\nu$, cm^{-1}	$\sigma_m \cdot 10^{17}$, cm^2	τ , ns	η , %	λ_{ZPL}
F_2	447	1500	4	675	2250	$7 \cdot 10^{-17}$	17	~ 100	538
F_2^-	960	1700	7	1140	1400	$7.5 \cdot 10^{-17}$	50–68	~ 30	1040
F_3^+	452	2500	7	538	2000	$8.7 \cdot 10^{-17}$	11	~ 100	487.5

1. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Измерение поляризационных зависимостей двухфотонно возбуждаемой люминесценции F_2 -ЦО в кристаллах LiF было проведено в продольной схеме возбуждения–регистрации [3]. Исследуемый образец — пластинка из кристалла LiF (содержащего F_2 -ЦО), вырезанная параллельно одной из трех основных кристаллографических плоскостей (100), (110) и (111). Линейно поляризованное излучение YAG:Nd³⁺-лазера ($\lambda_{ex} = 1064$ nm) для двухфотонного возбуждения люминесценции направлялось по нормали к поверхности пластинки-образца. Люминесценция F_2 -ЦО ($\lambda_{lum} = 650$ nm), распространяющаяся вдоль направления возбуждающей световой волны, выделялась с помощью светофильтров и линзой собиралась на поверхность фотокатода фотоэлектронного умножителя. Измерение азимутальных зависимостей состояло в определении зависимости суммарной интенсивности люминесценции и степени ее поляризации от угла поворота пластинки образца (φ) в плоскости, перпендикулярной направлению возбуждения и регистрации.

2. Теоретическое описание результатов эксперимента и обсуждение

Для сопоставления с экспериментальными данными азимутальные зависимости поляризации и интенсивности двухфотонно возбуждаемой люминесценции были рассчитаны и представлены в аналитическом виде в соответствии с методом Феофилова [3–5]. Здесь мы вкратце опишем методику вычислений. В общем виде азимутальная зависимость интенсивности люминесценции с поляризацией \mathbf{E}_e , возбуждаемой светом с поляризацией \mathbf{E}_a , имеет вид

$$I(\varphi, \alpha) = \text{const} \sum_s W_a^s(\varphi) W_e^s(\alpha), \quad (1)$$

где $W_a^s(\varphi)$ — вероятность возбуждения ЦО, ориентированного вдоль s -й кристаллической поворотной оси симметрии второго порядка (для F_2 -ЦО $s = 1-6$), $W_e^s(\alpha)$ — вероятность излучения ЦО той же ориентации, $\varphi(\alpha)$ — угол между вектором \mathbf{i}_a (\mathbf{i}_e) электрического поля волны возбуждения \mathbf{E}_a (люминесценции \mathbf{E}_e) и единичным вектором, жестко связанным с кристаллической решеткой и являющимся реперным направлением для возбуждения (люминесценции). Выбор направления векторов \mathbf{i}_a и \mathbf{i}_e определяется геометрией эксперимента, и в случае продольной схемы возбуждения — регистрации, в которой были проведены измерения, эти векторы совпадают ($\mathbf{i}_a = \mathbf{i}_e$).

Интенсивность люминесценции, распространяющейся вдоль направления наблюдения, запишется в виде

$$I(\varphi) = \int_0^\pi d\alpha I(\varphi, \alpha). \quad (2)$$

Азимутальная зависимость степени поляризации наблюдаемого излучения по определению [3] есть

$$P(\varphi) = \frac{I(\varphi, 0) - I(\varphi, \pi/2)}{I(\varphi, 0) + I(\varphi, \pi/2)}, \quad (3)$$

где $I(\varphi, 0)$ — интенсивность измеряемой люминесценции с поляризацией, параллельной поляризации возбуждающей волны, а $I(\varphi, \pi/2)$ — интенсивность люминесценции с поляризацией в направлении, перпендикулярном направлению вектора поляризации возбуждающего излучения.

Теоретико-групповой анализ двухфотонных переходов с основного уровня A_{1g} показывает [10], что разрешенные двухфотонные переходы для F_2 -центров (симметрия центров D_{2h}) при возбуждении люминесценции линейно поляризованным светом от одного лазерного источника имеют следующую угловую зависимость:

$$W_a(A_{1g} \rightarrow A_{1g}) \sim (l_a^2 + \lambda_1 m_a + \lambda_2 n_a^2)^2, \quad (4)$$

$$W_a(A_{1g} \rightarrow B_{1g}) \sim (l_a m_a)^2, \quad (5)$$

$$W_a(A_{1g} \rightarrow B_{2g}) \sim (l_a n_a)^2, \quad (6)$$

$$W_a(A_{1g} \rightarrow B_{3g}) \sim (m_a n_a)^2. \quad (7)$$

В нашем анализе предполагается, что излучение происходит с уровня B_{3u} и соответственно угловая зависимость люминесценции определяется выражением

$$W_e(B_{3u} \rightarrow A_{1g}) \sim n_e^2. \quad (8)$$

В уравнениях (4)–(8) (l_a, m_a, n_a) — проекции электрического вектора \mathbf{E}_a , возбуждающего излучение, n_e — z -компонента электрического вектора \mathbf{E}_e люминесценции. Нами были проанализированы азимутальные зависимости $I(\varphi)$ и $P(\varphi)$ для всех возможных каналов (4)–(7) двухфотонного возбуждения люминесценции. Было найдено, что согласие с экспериментальными результатами дает только зависимость (4) с $|\lambda_2| \gg |\lambda_1|, 1$. Аналитические выражения для $I(\varphi)$ и $P(\varphi)$ для этого случая представлены в табл. 2.

Рисунок дает представление о степени согласия экспериментальных и теоретических зависимостей $I(\varphi)$ и $P(\varphi)$. Как показало компьютерное моделирование, зависимости $I(\varphi)$ и $P(\varphi)$, задаваемые выражениями (5)–(7), качественно расходятся с экспериментальными. Это дает основание утверждать, что новый обнаруженный электронный уровень F_2 -ЦО в кристалле LiF имеет симметрию A_{1g} . (Далее возбужденное состояние, имеющее симметрию A_{1g} будем обозначать символом A_{1g}^*).

Таблица 2. Азимутальные зависимости двухфотонного поглощения A_{1g} → A_{1g} азимутальные зависимости I(φ) и P(φ) люминесценции B_{3u} → A_{1g} при двухфотонном возбуждении A_{1g} → A_{1g} ЦО симметрии D_{3h}

Направление k	Поглощение	Люминесценция	
		интенсивность	поляризация
k ⊥ (100)	$\frac{9 - \cos 4\varphi}{10}$	$\frac{5 - \cos 4\varphi}{6}$	$\frac{10 - 6 \cos 4\varphi}{15 - 3 \cos 4\varphi}$
k ⊥ (110)	$\frac{117 - 12 \cos 2\varphi - 9 \cos 4\varphi}{128}$	$\frac{129 - 28 \cos 2\varphi - 5 \cos 4\varphi}{152}$	$\frac{172 - 49 \cos 2\varphi - 20 \cos 4\varphi - 39 \cos 6\varphi}{258 - 56 \cos 2\varphi - 10 \cos 4\varphi}$
k ⊥ (111)	1	1	$\frac{56 - 13 \cos 6\varphi}{84}$

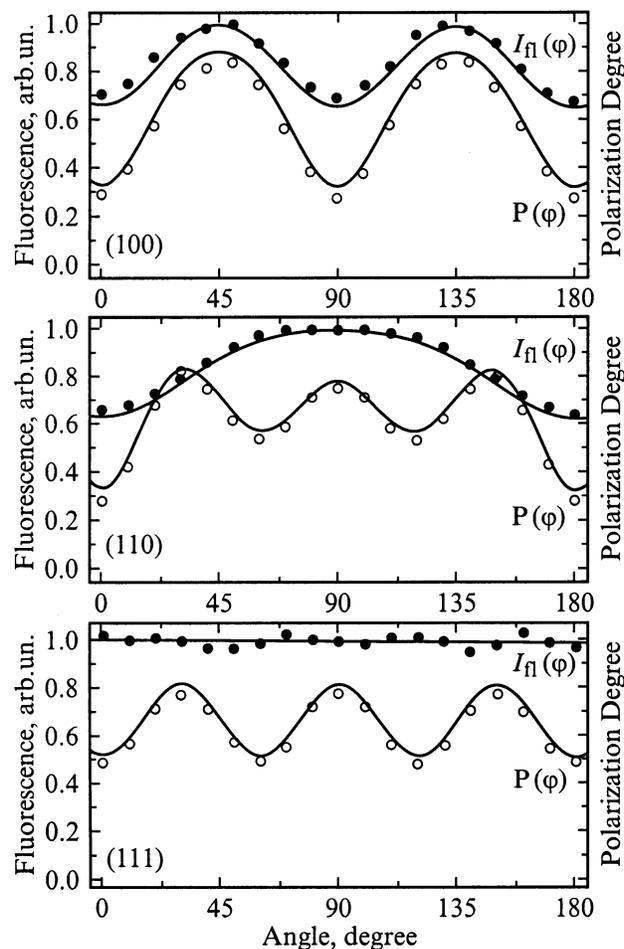
Примечание. Вектор **k** — волновой вектор падающего излучения.

Исходя из этого, понятно, почему он не проявляется при однофотонном возбуждении люминесценции: однофотонный электродипольный переход A_{1g} → A_{1g}* запрещен симметричными правилами отбора.

Анализ полученных результатов позволяет также сделать вывод о природе промежуточного (виртуального) состояния при двухфотонном возбуждении A_{1g} → A_{1g}*. Действительно, угловая зависимость (4) обязана своим происхождением общему выражению для двухфотонного перехода A_{1g} → A_{1g}* возбужденного одним лазерным источником, а именно

$$\begin{aligned}
 W(A_{1g} \rightarrow A_{1g}^*) \sim & \left| l_a^2 \frac{\langle A_{1g} | x | B_{3u} \rangle \langle B_{3u} | x | A_{1g}^* \rangle}{\Delta(B_{3u}) - \hbar\omega} \right. \\
 & + m_a^2 \frac{\langle A_{1g} | y | B_{2u} \rangle \langle B_{2u} | y | A_{1g}^* \rangle}{\Delta(B_{2u}) - \hbar\omega} \\
 & \left. + n_a^2 \frac{\langle A_{1g} | z | B_{1u} \rangle \langle B_{1u} | z | A_{1g}^* \rangle}{\Delta(B_{1u}) - \hbar\omega} \right|^2. \quad (9)
 \end{aligned}$$

В выражении (9) Δ(B_{1u}), Δ(B_{2u}), Δ(B_{3u}) — энергии электронных уровней B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}; ħω — энергия кванта возбуждения; A_{1g} и A_{1g}* — основное и возбужденное состояния соответственно. Из того факта, что согласие экспериментальных и теоретических поляризационных зависимостей требует выполнения условия |λ₂| ≫ |λ₁|, 1 в выражении (4), следует, что в вероятность двухфотонного перехода вносит основной вклад промежуточное состояние B_{1u} и первыми двумя членами под знаком модуля в выражении (9) можно пренебречь. Этот факт согласуется с современными представлениями о положении электронных уровней B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} (максимум полосы поглощения λ_{max}(A_{1g} → B_{1u}) = 447 nm, а максимум полосы поглощения λ_{max}(A_{1g} → B_{2u}, B_{3u}) = 310 nm). Учитывая, что в нашем случае энергия кванта возбуждения ħω ≈ 10 000 cm⁻¹ (λ_{ex} = 1064 nm), находим Δ(B_{3u}) - ħω ≈ 10 000 cm⁻¹ и Δ(B_{1u}) - ħω ≈ Δ(B_{2u}) - ħω ≈ 20 000 cm⁻¹, т.е. энергия кванта



Экспериментальные азимутальные зависимости поляризации (светлые кружки) и интенсивности люминесценции (темные кружки) кристаллических пластинок LiF с F₂-центрами окраски, вырезанных параллельно кристаллографическим плоскостям (100), (110) и (111) при возбуждении излучением YAG:Nd³⁺-лазера (λ_{ex} = 1064 nm). Сплошные линии соответствуют теоретическим расчетам поляризации и интенсивности люминесценции F₂-центров при двухфотонном возбуждении.

возбуждения значительно ближе к энергии уровня B_{3u} , чем к энергиям уровней B_{1u} и B_{2u} . Соответственно как видно из структуры выражения (9), уже за счет энергетического знаменателя $\Delta - \hbar\omega$ вклад в вероятность двухфотонного перехода промежуточного состояния B_{3u} превышает (при прочих равных условиях) вклады от промежуточных состояний B_{1u} и B_{2u} . Кроме того, как следует из экспериментальных результатов работы [11], сила осциллятора перехода $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ на порядок больше сил осцилляторов переходов $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$, $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$.

Если исходить из представлений, что молекулярные орбитали F_2 -ЦО формируются из водородоподобных атомных орбиталей, локализованных на вакансиях, то в этом случае можно предположить, что возбужденное состояние A_{1g}^* образовано из водородоподобных атомных орбиталей $1s$ и $2s$ в отличие от основного состояния A_{1g} образованного атомными орбиталями $1s$.

Таким образом, в данной работе впервые методами поляризационной люминесценции при двухфотонном возбуждении исследована и выявлена симметрия промежуточных и конечных электронных уровней, участвующих в двухфотонном возбуждении F_2 -центров окраски под действием ИК лазерного излучения.

Список литературы

- [1] T.T. Basiev, S.B. Mirov. Room Temperature Tunable Color Center Lasers. Vol. 16. Gordon and Breach Science Publishers, Harwood Academic Publishers, Switzerland (1994). 160 p.
- [2] Т.Т. Басиев, И.В. Ермаков, К.К. Пухов. ФТТ **39**, 8, 1373 (1997).
- [3] П.П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М. (1953). 288 с.
- [4] П.П. Феофилов, А.А. Каплянский. УФН **76**, 2, 201 (1962).
- [5] П.П. Феофилов. Докл. АН СССР **92**, 4, 743 (1953).
- [6] F. Okamoto. Phys. Rev. **124**, 1090 (1961).
- [7] G. Jacobs. J. Chem. Phys. **27**, 217 (1957).
- [8] N.W. Lord. Phys. Rev. **106**, 1100 (1957).
- [9] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Мир, М. (1969).
- [10] T.R. Bader, A. Gold. Phys. Rev. **171**, 997 (1968).
- [11] С.А. Михнов, В.С. Калинов, С.И. Овсейчук, А.В. Салганов. Труды 5-й Международной Конференции "Перестраиваемые твердотельные лазеры". Ч. 1. Новосибирск (1990). С. 163.