

07

Множественность центров европия в стехиометрических кристаллах ниобата лития

© А.А. Каплянский, З. Каппхан, А.Б. Куценко,
К. Полгар, А.П. Скворцов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Отдел физики, Университет г. Оснабрюк, Германия
Институт физики твердого тела и оптики ВАН, Будапешт, Венгрия
E-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 ноября 2006 г.

При 4.2К методом комбинированного измерения спектров возбуждения и люминесценции исследованы спектры стехиометрических кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ в области оптических переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_0$. Анализ полученных результатов показал, что ионы Eu^{3+} занимают в решетке LiNbO_3 14 различных энергетически неэквивалентных позиций. Множественность центров обусловлена разнообразием возможностей вхождения примесных ионов в решетку ниобата лития и различными способами компенсации избыточного заряда. Определены положения уровня ${}^5\text{D}_0$ и нижайшего подуровня штарковского ${}^7\text{F}_1$ мультиплета для 14 различных Eu^{3+} -центров.

PACS: 78.60.-b, 77.84.Bw

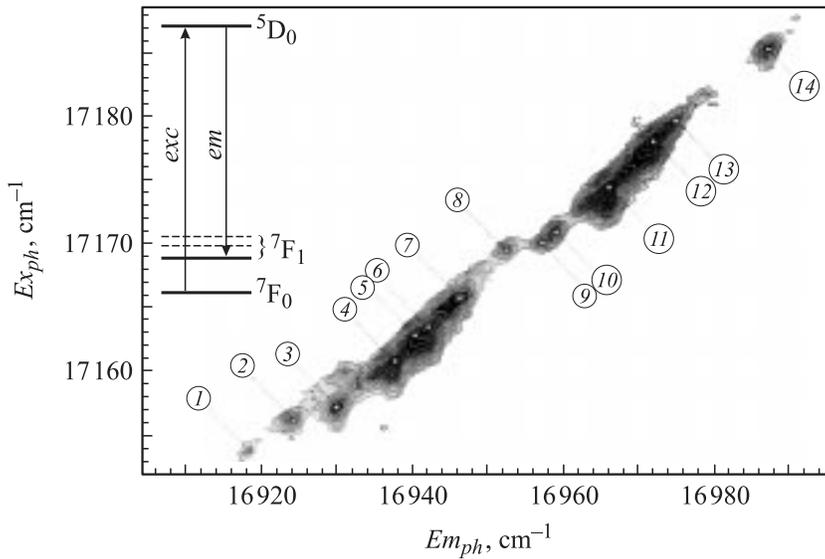
Ниобат лития (LiNbO_3) сочетает в себе уникальные электрооптические, акустооптические и нелинейные оптические свойства кристаллической основы с возможностью легирования кристаллов редкоземельными ионами и ионами переходных металлов. Введение этих примесей существенно влияет на физические свойства LiNbO_3 (показатель преломления, доменная структура, электрооптические коэффициенты, поглощение света и др.). Кристаллы ниобата лития, как чистые, так и содержащие ионы редких земель и переходных металлов, являются важным материалом квантовой электроники (дефлекторы, преобразователи частоты, усилители, лазеры, среды для записи информации и т.д.). В связи с этим принципиальной задачей является выяснение природы примесных центров в LiNbO_3 . В настоящей работе впервые

исследованы спектры люминесценции $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$. Ионы Eu^{3+} с их простой схемой термов широко используются в качестве зондов при изучении кристаллохимической структуры активаторных центров.

Нестехиометрические (конгруэнтные) кристаллы LiNbO_3 с примесью Eu^{3+} были выращены методом Чохральского (концентрация Eu^{3+} в шихте около 0.2% wt.) с помощью аппаратуры, описанной в [1]. Активатор вводился в расплав в виде окисла. Скорость вытягивания из расплава 1 mm/h. Скорость вращения затравки 10 rev./min, ось роста — тригональная ось $\langle 0001 \rangle$. Монодоменизация проводилась в печи путем пропускания тока 5 mA через выращенные образцы в процессе их охлаждения до комнатной температуры. Монодоменность контролировалась исследованием поверхности образцов под микроскопом после травления в смеси плавиковой и азотной кислот. Далее монодоменные образцы были стехиометризованы методом VTE (vapour transport equilibration) [2], состоящим в выдерживании исходных образцов в обогащенной Li среде при температуре 1100°C в течение нескольких сотен часов.

При 4.2 K проведено комбинированное исследование линейчатых спектров возбуждения и люминесценции Eu^{3+} в области оптических переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_0$. Использован так называемый метод CEES (combined excitation-emission spectroscopy) [3], который состоит в измерении линейчатых спектров люминесценции ионов при различных частотах возбуждающего монохроматического света в области переходов между подуровнями основного и возбужденного состояний с давлением результатов в двумерной плоскости частот возбуждения ν_{exc} — излучения ν_{em} . На рисунке приведен CEES-спектр для переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ с возбужденного ${}^5\text{D}_0$ уровня на нижайший подуровень мультиплета, возникающего вследствие расщепления ${}^7\text{F}_1$ в некубическом кристаллическом поле. При температуре 4.2 K возбуждение ионов Eu^{3+} происходит с нижайшего синглетного уровня ${}^7\text{F}_0$ (см. схему уровней на рисунке). На опытной двумерной картине рисунка пронумерованы особые точки, которые отвечают различным парам резонансных частот $\nu_{exc} - \nu_{em}$ переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ в ионах Eu^{3+} , занимающих, как видно, 14 энергетически (спектроскопически) неэквивалентных позиций в решетке LiNbO_3 .

Ионы редких земель, в принципе, могут замещать в кристаллах LiNbO_3 регулярные ионы решетки Li^+ , Nb^{5+} или внедряться в вакантные октаэдрические пустоты решетки. Локальная симметрия всех этих



Детальный CEES спектр стехиометрических кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ в области ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ перехода при $T = 4.2 \text{ K}$.

позиций соответствует тригональной точечной группе C_3 . При гетеро-валентном замещении редкоземельными ионами RE^{3+} перечисленных позиций для сохранения общей электронейтральности кристалла с необходимостью требуется компенсация избыточного положительного или отрицательного заряда. Эта компенсация осуществляется посредством появления в решетке $\text{LiNbO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ тех или иных заряженных дефектов. Действие кулоновского поля этих дефектов на уровни Eu^{3+} приводит к дополнительному штарковскому сдвигу, и разнообразие во взаимном расположении комплексов „ион Eu^{3+} –дефект“ в решетке обуславливает появление различных спектроскопически неэквивалентных Eu^{3+} -центров. При этом локальная симметрия поля, действующего на ионы Eu^{3+} в различных центрах, может как соответствовать тригональной группе C_3 („основные“ центры), так и быть понижена до триклинной C_1 .

Уровни ${}^5\text{D}_0$ и ${}^7\text{F}_0$ являются невырожденными, в то время как уровень ${}^7\text{F}_1$ расщепляется в кристаллическом поле симметрии C_3 на

Энергетические положения уровней 7F_0 , 5D_0 и нижайшего подуровня 7F_1 -мультиплета

Номер позиции	Уровень		
	7F_0	7F_1	5D_0
1	0	235.6 cm^{-1}	17153.9 cm^{-1}
2	0	232.3	17156.3
3	0	227.4	17157.2
4	0	223.1	17160.7
5	0	222.7	17162.9
6	0	221.4	17163.3
7	0	219.6	17165.7
8	0	217.7	17169.7
9	0	213.4	17170.3
10	0	212.6	17171.1
11	0	208.9	17174.5
12	0	206.7	17178.1
13	0	205.1	17178.5
14	0	199.1	17185.4

два подуровня, а в поле C_1 на три. Нижайшие подуровни 7F_1 -состояния для выявленных 14 центров отделены от вышележащих подуровней энергетическим зазором 200 cm^{-1} и более. Поэтому удалось однозначно определить энергетические положения 5D_0 -уровня и нижайшего подуровня 7F_1 -мультиплета иона Eu^{3+} для 14 различных европиевых центров в LiNbO_3 (см. таблицу).

Как известно, редкоземельные ионы (RE^{3+}) имеют частично заполненную $4f$ -оболочку, экранированную полностью заполненными $5s^2 5p^6$ -оболочками. Экранирующее действие наружных оболочек приводит к слабому взаимодействию внутриконфигурационных переходов с окружающей кристаллической решеткой. Вследствие этого спектр конкретного RE^{3+} -иона сравнительно слабо меняется при помещении его в различные кристаллические основы. Положения 5D_0 -уровней выявленных Eu^{3+} -центров в области $17153 \div 17186 \text{ cm}^{-1}$ близки к энергии 5D_0 уровня в кристаллах $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ (17183 cm^{-1}) [4], $\text{YAG} : \text{Eu}^{3+}$ (17211 cm^{-1}) [5] и $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (17221 cm^{-1}) [6], но существенно меньше, чем в кристаллах фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

(17473 cm^{-1}) [7] и флюорита CaF_2 (17437 cm^{-1}) [8]. Заметим, что многоцентровость в примесных кристаллах — достаточно общее явление при гетерозарядной активации (см., например, [9–11]). Это связано как с замещением примесными ионами отличных друг от друга регулярных позиций в кристаллической решетке, так и с разнообразием способов компенсации избыточного заряда.

Работа частично поддержана грантами CRDF RPO-1385-ST-03 и РФФИ 06-02-17274.

Список литературы

- [1] *Schmidt F., Voszka R.* // *Crystal Research and Technology*. 1981. V. 16. P. k127.
- [2] *Luh Y.S., Fejer M.M., Byer R.L.* et al. // *J. Cryst. Growth*. 1987. V. 85. P. 264.
- [3] *Gill D.M., Wright J.C., McCaughan L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 64. P. 2483.
- [4] *Brecher C., Samelson H., Lempick A.* et al. // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. P. 178.
- [5] *Konigstein J.A.* // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. P. A717.
- [6] *Chang N.C.* // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. P. 3500.
- [7] *Морозов А.М., Морозова Л.Г., Трофимов А.К.* и др. // *Опт. и спектр.* 1970. Т. 29. С. 1106.
- [8] *Феофилов П.П.* // *ДАН СССР*. 1954. Т. 99. С. 975.
- [9] *Полгар К., Скворцов А.П.* // *Опт. и спектр.* 1985. Т. 58. С. 229.
- [10] *Dierolf V., Koerdt M.* // *Phys. Rev.* 2000. V. 61. P. 8043.
- [11] *Kim S., Phee S.J., Li X.* et al. // *J. of Electronic Materials*. 1999. V. 28. P. 226.