

09,08

Кристаллы, активированные ионами Cr^{3+} , как перспективные материалы для лазерного охлаждения твердых тел

© Г.Р. Асатрян¹, А.Б. Куликин¹, С.П. Феофилов¹, А.С. Хомченко¹, А.Г. Петросян²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физических исследований, НАН РА, Аштарак-20203, Армения

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 28 мая 2021 г.

В окончательной редакции 28 мая 2021 г.

Принята к публикации 2 июня 2021 г.

Исследована флуоресценция некоторых диэлектрических кристаллов, активированных ионами Cr^{3+} , в условиях возбуждения в длинноволновом хвосте спектра поглощения („режим лазерного охлаждения“). Хотя реальное оптическое охлаждение не наблюдалось, спектроскопические результаты и измерение температуры образцов свидетельствуют, что электрон-фононные полосы ионов Cr^{3+} представляют интерес для получения лазерного охлаждения.

Ключевые слова: флуоресценция, диэлектрические кристаллы, лазерное охлаждение.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51415.130

1. Введение

Поиск новых диэлектрических материалов, в которых может быть получено лазерное охлаждение с использованием фононной антистоксовой флуоресценции, является сложной задачей. Первые успешные результаты лазерного охлаждения были получены с использованием стекла, активированного Yb^{3+} [1]. В последующих работах лазерное охлаждение описывалось в диэлектрических стеклах и кристаллах, активированных редкоземельными элементами, растворах органических красителей [2], полупроводниках [3,4], органо-неорганических перовскитах [5]; см. обзоры в [6–9]. Во всех успешных экспериментах по лазерному охлаждению диэлектрических твердых тел, содержащих локальные флуоресцентные центры, использовались запрещенные по четности электродипольные $4f-4f$ -переходы трехзарядных примесных ионов редкоземельных элементов, происходящие только за счет подмешивания состояний с противоположной четностью $4f5d$ -конфигурации [10].

В работах [11–13] представлены результаты спектроскопических исследований возможности лазерного охлаждения за счет антистоксовой люминесценции с участием фононов в некоторых материалах, содержащих локальные центры различной природы, электрические дипольные разрешенные переходы которых обеспечивают широкие электрон-фононные крылья в спектрах излучения. Хотя в [11–13] лазерное охлаждение не наблюдалось, экспериментальные результаты подтвердили перспективность использования широких электрон-фононных крыльев излучения электрических дипольных разрешенных излучательных переходов для оптического

охлаждения. Здесь мы обсуждаем возможность использования переходов внутри $3d^3$ -оболочки примесных ионов Cr^{3+} , особенно разрешенную по спину флуоресценцию ${}^4T_2-{}^4A_2$ для лазерного охлаждения. Что важно для экспериментов по лазерному охлаждению, излучательные переходы из 4T_2 и 2E состояний имеют высокий квантовый выход (например, 0.95 ± 0.05 в александрите [14]) и заканчиваются только в основном 4A_2 состоянии иона: переходы на более высокие уровни ведут к Стоксовому излучению и созданию фононов, т.е. нагреву образцов.

Следует отметить, что наиболее важной характеристикой материала применительно к лазерному охлаждению является критическая длина волны излучения λ_c , при возбуждении образца светом с длиной волны больше которой можно надеяться на охлаждение при условии 100% квантового выхода люминесценции. Ее можно оценить следующим образом $\lambda_c = \left\langle \frac{1}{\lambda_f} \right\rangle$, где угловыми скобками обозначено усреднение по спектру люминесценции.

Уменьшение квантового выхода γ увеличивает длину волны излучения, при использовании которого можно достичь охлаждения (охлаждение может наблюдаться при выполнении условия $\lambda_{exc} > \frac{1}{\gamma} \lambda_c$ для возбуждающего лазера), как правило, при этом уменьшается поглощение света, что делает реальное охлаждение невозможным.

2. Детали эксперимента

В экспериментах использовались активированные ионами Cr^{3+} кристаллы александрита (BeAl_2O_4),

иттрий-алюминиевого граната (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) и иттрий-алюминиевого перовскита (YAP, он же $YAlO_3$), полученные из различных источников. Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды сечением примерно 1.5×1.5 mm и длиной несколько миллиметров (чем меньше образец, тем большее изменение температуры можно получить). Грани образцов полировались как для уменьшения рассеяния света на входе и выходе луча, что облегчало регистрацию „спектров возбуждения“ (см. ниже), так и для уменьшения обратного рассеяния света в образец, могущего привести к реабсорбции антистоксовой люминесценции, что ведет к нагреву.

Спектры люминесценции кристаллов были получены при возбуждении образцов твердотельными лазерами с диодной накачкой (DPSS), работающими в непрерывном режиме, с длинами волн излучения $\lambda = 457, 532$ и 543 nm типичной мощностью десятки милливатт и регистрировались при помощи решеточного спектрометра Hamamatsu (разрешение 1 nm) с CCD-детектором. Для температурных измерений образцы помещались в вакуумную камеру гелиевого криостата замкнутого цикла Leybold, откачанную до высокого вакуума, одно из окон которой, прозрачное для инфракрасного излучения, было выполнено из селенида цинка (ZnSe). Для уменьшения теплового контакта образцы укладывались на поставленные на ребро покровные стекла. Для регистрации „спектров возбуждения“ и изменения температуры образцов использовались полупроводниковые лазеры с длинами волн излучения $\lambda = 732, 746$ и 763 nm и мощностью 300–400 mW. Измерение температуры образцов проводилось бесконтактным способом посредством тепловизионной камеры FLIR C3 (точность измерения температуры 0.1°C). Для поворота плоскости поляризации лазерного излучения при получении „спектров возбуждения“ и температурных измерениях использовалась пластина $\lambda/2$.

3. Эксперимент. Результаты и обсуждение

Для всех образцов выполнялось два эксперимента. Во-первых, регистрировались „спектры возбуждения“ (спектрами возбуждения в полной мере их назвать нельзя, так как люминесценция возбуждалась только на двух-трех длинах волн): регистрировалась интенсивность люминесценции образца при его возбуждении излучением полупроводниковых лазеров в максимально повторяющейся геометрии, результат нормировался на мощность лазера. Этот эксперимент позволяет оценить поглощение света (чем интенсивнее люминесценция, тем лучше поглощается свет) в длинноволновом крыле поглощения, где традиционный подход к измерению коэффициента поглощения из-за его малости неприменим. Во-вторых, регистрировалось изменение температуры

хорошо теплоизолированного образца при пропускании через него излучения тех же длин волн, что и в первом эксперименте.

3.1. $BeAl_2O_4$

Спектр флуоресценции образца $BeAl_2O_4:0.2\%Cr$ при возбуждении лазером 543 nm показан на рис. 1 сплошной

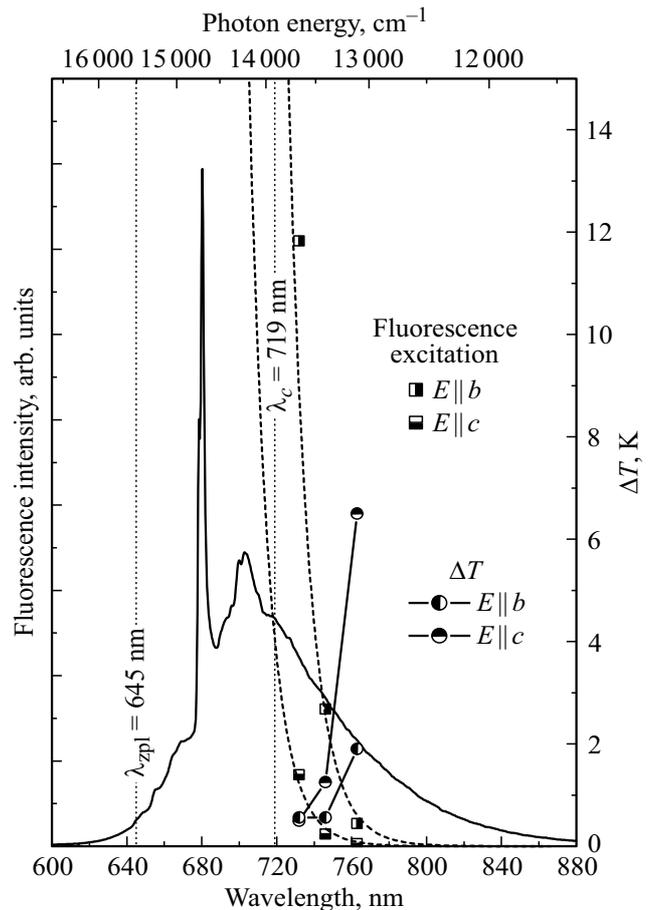


Рис. 1. Спектр флуоресценции образца $BeAl_2O_4:0.2\%Cr$ при возбуждении лазером 543 nm. Сплошная толстая линия — спектр люминесценции александрита (Al_2BeO_4) при возбуждении 543 nm и комнатной температуре. Вертикальные линии (точки) показывают положение бесфононной линии $4T_2-4A_2$ перехода (λ_{zpl}) и критической длины волны (λ_c). Квадраты — интенсивность люминесценции при различных длинах волн и поляризации возбуждения (разделенные вертикально — при поляризации излучения лазера параллельно оси b кристалла, разделенные горизонтально при поляризации излучения лазера параллельно оси c кристалла) — „спектр возбуждения“. Тонкие штриховые линии — больцмановские экспоненты для комнатной температуры (0 по энергии 15500 cm^{-1} , т.е. отсчет энергии идет от бесфононной линии $4T_2-4A_2$ перехода). Круги — изменение температуры образца при различных длинах волн и поляризации возбуждения (разделенные вертикально — при поляризации излучения лазера параллельно оси b кристалла, разделенные горизонтально при поляризации излучения лазера параллельно оси c кристалла).

ной толстой линией. В спектрах доминирует флуоресценция ионов Cr^{3+} в позициях зеркальной симметрии (C_s) [15,16]. Спектр включает вклады переходов ${}^2E-{}^4A_2$ (R -линии), их вибронных крыльев и переходов ${}^4T_2-{}^4A_2$. При комнатной температуре два возбужденных состояния (2E — ниже по энергии, и 4T_2 — выше по энергии) находятся в тепловом равновесии (разделены по энергии интервалом $\lambda = 800 \text{ cm}^{-1}$), а время жизни флуоресценции ($290 \mu\text{s}$ [15]) определяется спин-разрешенными ${}^4T_2-{}^4A_2$ переходами, а не спин-запрещенным переходом ${}^2E-{}^4A_2$ [15,16]. Оцененная по этому спектру критическая длина волны возбуждения для лазерного охлаждения $\lambda_c = 719 \text{ nm}$ (отмечена на рис. 1 вертикальной линией).

Так как александрит обладает очень сильной анизотропией, в экспериментах использовалось излучение лазера поляризованное параллельно осям b (наилучшее поглощение, кристалл на просвет синий) и c (поглощение несколько хуже, кристалл на просвет красный) кристалла. Свет пропускаться параллельно оси a кристалла.

Видно, что „спектры возбуждения“ довольно хорошо описываются Больцмановскими экспонентами для обеих поляризаций излучения лазера, что подтверждает корректность их регистрации. Причем при приближении к критической длине волны λ_c интенсивность люминесценции увеличивается, а изменение температуры образца наоборот уменьшается.

3.2. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Спектр флуоресценции образца $\text{YAG}:0.05\% \text{ Cr}$ при комнатной температуре похож на спектр александрита (см. рис. 2, сплошная толстая линия), причем оба ${}^4T_2, {}^2E-{}^4A_2$ перехода вносят вклад в спектры Cr^{3+} , а несколько большее расстояние по энергии между ними ($\Delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$) [17], приводит к относительно меньшему вкладу переходов ${}^4T_2-{}^4A_2$ в люминесценцию. Главное отличие заключается в кубической симметрии YAG и, следовательно, в отсутствии поляризации поглощения, поэтому эксперименты с излучением различной поляризации не проводились.

Видно, что „спектр возбуждения“ так же, как и в случае александрита, довольно хорошо описывается Больцмановской экспонентой. И точно так же при приближении к критической длине волны λ_c интенсивность люминесценции увеличивается, а изменение температуры образца уменьшается.

3.3. YAIO_3

Спектр флуоресценции образца $\text{YAP}:0,15\% \text{ Cr}$ при комнатной температуре представлен на рис. 3 (сплошная толстая линия). 4T_2 уровень иона Cr^{3+} в YAP лежит значительно выше 2E уровня (сила кристаллического поля даже больше, чем в рубине, для рубина $Dq/B = 2.7$, в YAP $Dq/B = 3$ [18]), поэтому ${}^4T_2-{}^4A_2$ люминесценция Cr^{3+} при комнатной температуре не наблюдается.

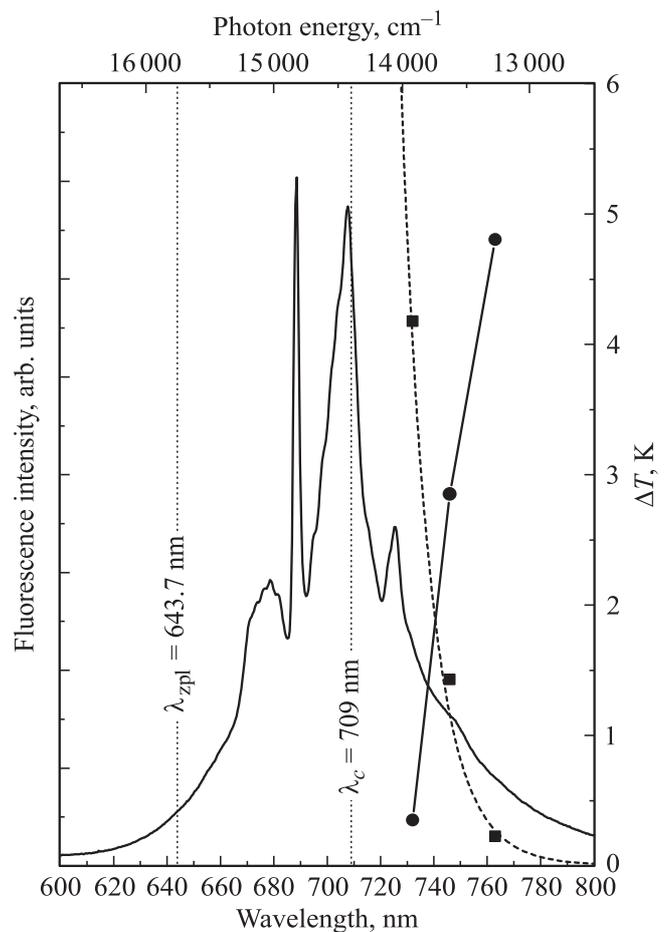


Рис. 2. Спектр флуоресценции образца $\text{YAG}:0.05\% \text{ Cr}$ при комнатной температуре. Сплошная толстая линия — спектр люминесценции иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) при возбуждении 457 nm и комнатной температуре. Вертикальные линии (точки) показывают положение бесфононной линии ${}^4T_2-{}^4A_2$ перехода (λ_{zpl}) и критической длины волны (λ_c). Квадраты — интенсивность люминесценции при различных длинах волн возбуждения — „спектр возбуждения“. Тонкая штриховая линия — больцмановская экспонента для комнатной температуры (0 по энергии 15535 cm^{-1} , т.е. отсчет энергии идет от бесфононной линии ${}^4T_2-{}^4A_2$ перехода). Круги — изменение температуры образца при различных длинах волн возбуждения.

Спектр люминесценции состоит из двух R -линий (722.8 и 725.2 nm) и их вибронного крыла. Так как оцененная критическая длина волны $\lambda_c = 735 \text{ nm}$, эксперимент проводился только с лазерами с длиной волны излучения 746 и 763 nm . Анизотропия YAP практически не проявилась в люминесценции („спектры поглощения“ для обеих поляризаций практически одинаковы), но наблюдается некоторое отличие в конечной температуре образца, что, возможно, объясняется нагревом за счет неконтролируемых анизотропных примесей.

Видно, что и в случае YAP при приближении к критической длине волны λ_c интенсивность люминесценции

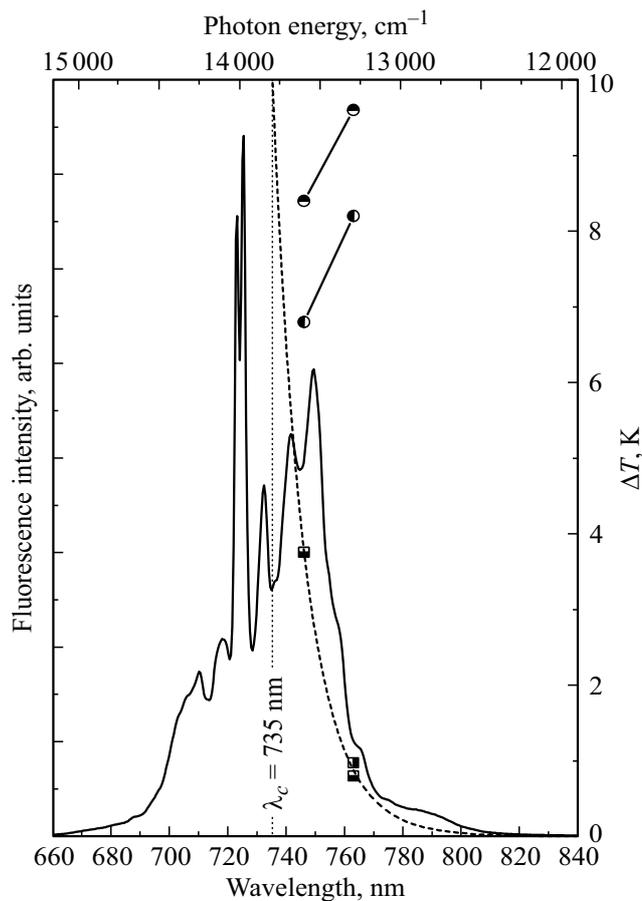


Рис. 3. Спектр флуоресценции образца YAP:0.15%Cr при комнатной температуре. Сплошная толстая линия — спектр люминесценции иттрий-алюминиевого перовскита (YAlO₃) при возбуждении 532 nm и комнатной температуре. Вертикальная линия (точки) показывает положение критической длины волны (λ_c). Квадраты — интенсивность люминесценции при различных длинах волн и поляризации возбуждения (разделенные вертикально — при вертикальной поляризации излучения лазера, разделенные горизонтально при горизонтальной поляризации излучения лазера) — „спектр возбуждения“. Тонкая штриховая линия — больцмановская экспонента для комнатной температуры (0 по энергии 13812 cm⁻¹, т.е. отсчет энергии идет от среднего положения между бесфонными линиями ²E–⁴A₂ перехода — R-линий). Круги — изменение температуры образца при различных длинах волн возбуждения (разделенные вертикально — при вертикальной поляризации излучения лазера, разделенные горизонтально при горизонтальной поляризации излучения лазера).

увеличивается (т.е. поглощение растет), а изменение температуры образца уменьшается.

4. Заключение

Для всех трех использованных в эксперименте образцов наблюдается одна и та же тенденция: увеличение поглощения света приводит к уменьшению нагрева

образца, что можно объяснить конкуренцией двух процессов — нагрева образца за счет поглощения света и его охлаждения за счет излучения света с длиной волны меньшей, чем длина волны возбуждения, т.е. оптического охлаждения.

Из исследованных образцов наиболее перспективно с точки зрения оптического охлаждения выглядит иттрий-алюминиевый гранат, но, учитывая высокий квантовый выход кристаллов александрита, возможно, александрит с большей концентрацией хрома тоже может показать реальное охлаждение.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-0500 Арм_а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 20RF-024).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.I. Epstein, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, T.R. Gosnell, C.E. Mungan. *Nature* **377**, 500 (1995).
- [2] J.L. Clark, P.F. Miller, G. Rumbles. *J. Phys. Chem. A* **102**, 4428 (1998).
- [3] J. Zhang, D. Li, R. Chen, Q. Xiong. *Nature* **493**, 504 (2013).
- [4] D. Li, J. Zhang, Q. Xiong. *Opt. Express* **21**, 19302 (2013).
- [5] Son-Tung Ha, Chao Shen, Jun Zhang, Qihua Xiong. *Nature Photon.* **10**, 115 (2016).
- [6] R.I. Epstein, M. Sheik-Bahae. *Optical refrigeration in solids: fundamentals and overview*. In: *Optical Refrigeration/Eds R. Epstein, M. Sheik-Bahae. Wiley-VCH, Weinheim*, (2009). P. 1–32.
- [7] M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein. *Laser Photon. Rev.* **3**, 67 (2009).
- [8] M.P. Hehlen, M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein. *Solid-State Optical Refrigeration. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier* (2014). V. 45. P. 179–260.
- [9] G. Nemova, R. Kashyap. *Rep. Prog. Phys.* **73**, 086501 (2010).
- [10] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford* (1989).
- [11] S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov. *Opt. Mater.* **48**, 75 (2015).
- [12] S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin. *J. Lumin.* **170**, 121 (2016).
- [13] S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov. *Opt. Mater.* **60**, 240 (2016).
- [14] M.L. Shand. *J. Appl. Phys.* **54**, 2602 (1983).
- [15] R.C. Powell, L. Xi, X. Gang, G.J. Quarles, J.C. Walling. *Phys. Rev. B* **32**, 2788 (1985).
- [16] A.B. Suchocki, G.D. Gilliland, R.C. Powell, J.M. Bowen, J.C. Walling. *J. Lumin.* **37**, 29 (1987).
- [17] J.P. Hehir, M.O. Henry, J.P. Larkin, G.F. Imbusch. *J. Phys. C* **7**, 2241 (1974).
- [18] M.J. Weber, T.E. Varitimos. *J. Appl. Phys.* **45**, 810 (1974).

Редактор Д.В. Жуманов