

УДК 535.341

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛА РУБИНА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛИНИЯМИ ВИДИМОГО И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

В.С. Горелик¹, Б.Г. Скуйбин², Н.А. Хусаинов², А.С. Борде²

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Российская Федерация
e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: Bgscuibin@yandex.ru; nailkh123@gmail.com; tokiodevil@rambler.ru

Исследована частотная зависимость интенсивности люминесценции кристалла рубина при облучении образца светодиодами видимого и ультрафиолетового спектров излучения. Обнаружено резкое увеличение интенсивности люминесценции в кристалле рубина для возбуждающего излучения 410 нм. Определена зависимость эффективности возбуждения люминесценции в R-линии (694,2 нм) от длины волны накачки.

Ключевые слова: фотолюминесценция, кристалл рубина, длины волн накачки, светодиоды, спектр люминесценции.

INVESTIGATION OF RUBY CRYSTAL LUMINESCENCE AT EXCITATION BY SPECTRAL LINES OF VISIBLE AND ULTRAVIOLET RADIATION

V.S. Gorelik¹, B.G. Skuybin², N.A. Khusainov², A.S. Borde²

¹Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

²Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: Bgscuibin@yandex.ru; nailkh123@gmail.com; tokiodevil@rambler.ru

Frequency dependence of luminescence intensity of ruby crystal under irradiation of the sample with light-emitting diodes (LEDs) of ultraviolet and visible radiation spectra is investigated. A excessive increase of luminescence intensity inside ruby crystal for exciting radiation with wavelength 410 nm is detected. The efficiency dependence of luminescence excitation vs pump wavelength within R-line (694,2 nm) is determined.

Keywords: photoluminescence, ruby crystal, pump wavelengths, LEDs, luminescence spectrum.

Введение. Люминесцентные свойства кристаллов до сих пор являются предметом многочисленных исследований. Интерес к этому обусловлен тем, что люминесцентные кристаллы широко применяют в оптике для создания различных излучающих структур [1–3]. Среди таких кристаллов большой интерес представляют минералы кислотных соединений, в которых люминесценция проявляется за счет примесных центров — ионов редкоземельных элементов и переходных металлов. Это могут быть бадделиты, кварцы, хризобериллы,

шпинели, цинкиты, луешиты, симпсониты, цезстибтантиты, полевые шпаты, цирконы, гранаты, родониты, сфены, эвдиалиты, содалиты, виллемиты, нефелины, талениты, цеолиты, бериллы, чароиты, манганаксиниты, монациты, апатиты, бариты, шеелиты, бастнезиты, хуанхиты, родохрозиты, стронцианиты, марганекоальциты, кальциты и корунды. Яркий представитель последней группы кристаллов — рубин Al_2O_3 с примесью около 0,05 % Cr^{3+} .

К 1920 г. спектральные свойства люминесценции были довольно широко исследованы зарубежными учеными [4]. Особое внимание люминесценция привлекала после 1948 г., когда советский ученый С.И. Вавилов предложил начать изготовление экономичных люминесцентных ламп и использовать люминесценцию при анализе химических веществ [5].

Ранее при проведении измерений фотолюминесценции исследуемые объекты облучались с помощью источников теплового излучения (лампы накаливания) или газоразрядных ламп (ртутные, ксеноновые и др.). Однако такие источники обладали недостатками. У всех ламп накаливания на излучение в видимой области спектра расходуется 4...5 % подводимой к ним электрической энергии; остальная ее часть рассеивается в виде теплоты. В газоразрядных лампах спектральное излучение газа квазимонохроматично только в области очень низких давлений. При увеличении давления в газоразрядных лампах спектральные линии излучения существенно расширяются [6]. Кроме того, установки по изучению люминесценции с помощью ламп накаливания или газоразрядных ламп были весьма громоздкими.

Новые возможности в области оптики открылись после создания в 1961 г. американским физиком Т. Мейманом первого квантового генератора света на основе рубина [1]. С этого момента рубин используется в качестве активного элемента лазеров и усилителей оптического диапазона [7]. Для лазерного излучения характерны когерентность, высокая монохроматичность, большая мощность и малая расходимость. Использование лазеров как источника возбуждения люминесценции различных объектов позволило сделать установки по изучению люминесценции гораздо более компактными.

В настоящее время люминесценция широко применяется для анализа химических веществ. Она является основой кристаллографических и масс-спектральных исследований [8–14], а также метода лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света [3]. В 2006 г. группой исследователей было предложено использовать люминесцентные свойства рубина в качестве экспресс-метода определения собственных и примесных точечных дефектов в кристаллах рубина и сапфировых подложках [15].

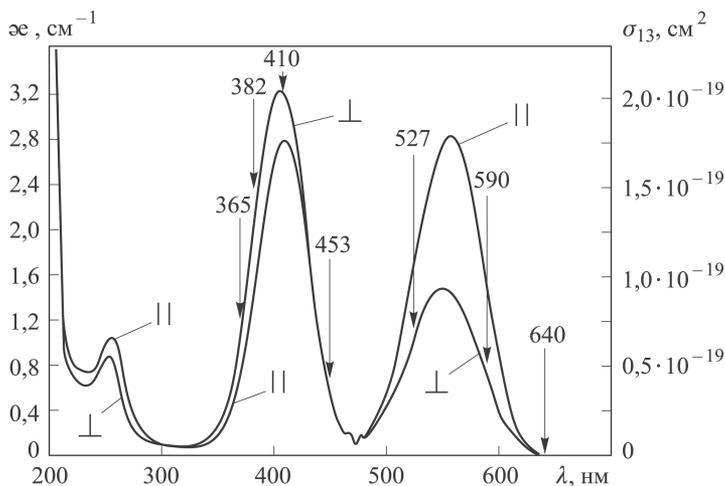


Рис. 1. Спектр поглощения рубина с концентрацией хрома 0,05 % (стрелками указаны значения длины волны накачки, используемые в эксперименте): || — падающий свет параллелен оптической оси кристалла; ⊥ — падающий свет перпендикулярен оптической оси кристалла [17]

Большинство исследований люминесцентных свойств кристалла рубина, представленных в литературе, проводились при возбуждении синими и зелеными светодиодами [15, 16]. Выбор указанных областей оптического диапазона объясняется спектром поглощения рубина. Отметим, что до сих пор не проводились исследования частотной зависимости интенсивности люминесценции кристалла рубина.

На основании изложенного выше в настоящей работе была поставлена задача исследования частотной зависимости интенсивности люминесценции кристалла рубина при возбуждении различными квазимонохроматическими источниками излучения.

Спектры пропускания и поглощения рубина. Максимумы спектра поглощения кристалла рубина (рис. 1) попадают в Y-полосу (350... 460 нм), соответствующую синей линии накачки, и U-полосу (470... 600 нм), соответствующую зеленой линии накачки. В красной области спектральный коэффициент поглощения рубина существенно уменьшается [1].

Полосы поглощения рубина должны соответствовать тем линиям накачки, при которых наблюдается наиболее эффективная люминесценция.

Поглощение света, соответствующего сине-зеленой области спектра (рис. 2), переводит электроны с основного уровня 4A_2 на возбужденные уровни 4F_1 и 4F_2 , которые образуют две широкие полосы. Затем за сравнительно малое время ($\approx 10^{-8}$ с) осуществляется переход этих электронов на метастабильные уровни \bar{E} и $2\bar{A}$. При этом избыток энергии передается колебаниям кристаллической решетки. Время

жизни электронов на уровнях \bar{E} и $2\bar{A}$ составляет 10^{-3} с. По истечении этого времени электроны снова возвращаются на основной уровень 4A_2 . Переходам $\bar{E} \rightarrow {}^4A_2$ и $2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$ соответствует люминесценция в R_1 - (692,9 нм) и R_2 -линиях (694,2 нм). Если освещать кристалл рубина светом источника, обладающего достаточно большой интенсивностью в области поглощения рубина, то происходит накопление электронов на уровнях \bar{E} и $2\bar{A}$ и может возникнуть инверсия населенностей этих уровней по отношению к основному уровню 4A_2 .

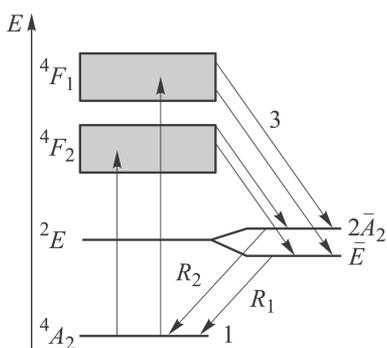


Рис. 2. Схема энергетических уровней в кристалле рубина (1–3 – уровни)

Методика эксперимента. Принципиальная схема эксперимента представлена на рис. 3. Исследована пластинка толщиной 2,5 мм кристалла рубина Al_2O_3 с примесью около 0,05 % Cr^{3+} диаметром 16 мм. Для оптического возбуждения использовали ряд светодиодов LED с длинами волн, нм: 365; 382; 410; 453; 527; 590; 640. Спектры люминесценции регистрировали с помощью цифрового спектрофотометра FSD-8.

Излучение от светодиода 1 проходило через оптоволоконный световод 2 и попадало на нижнюю грань пластинки 3, установленной на подставке 4. Вторичное излучение посредством оптоволоконного световода 5 направлялось в цифровой спектрофотометр 6. Полученные спектрофотометром данные обрабатывались в пакете для анализа данных Origin Pro на компьютере 7.

Результаты и их обсуждение. Полученные спектры люминесценции представлены на рис. 4.

При сопоставлении спектра люминесценции кристалла рубина и спектра поглощения (см. рис. 1) ясно, что экспериментально полученные значения интенсивности люминесценции в области R -линий

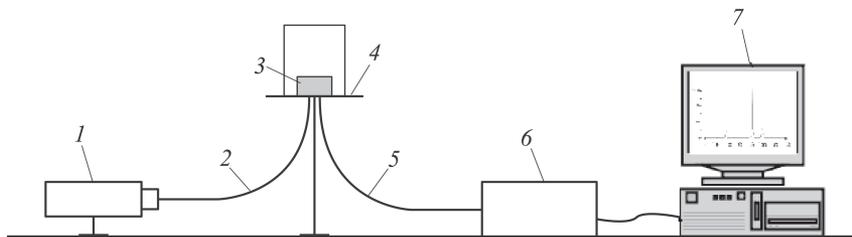


Рис. 3. Схема экспериментальной установки по изучению люминесценции на кристалле рубина:

1 – светодиод; 2, 5 – оптоволоконные световоды; 3 – пластинка кристалла рубина; 4 – подставка; 6 – цифровой спектрофотометр; 7 – компьютер

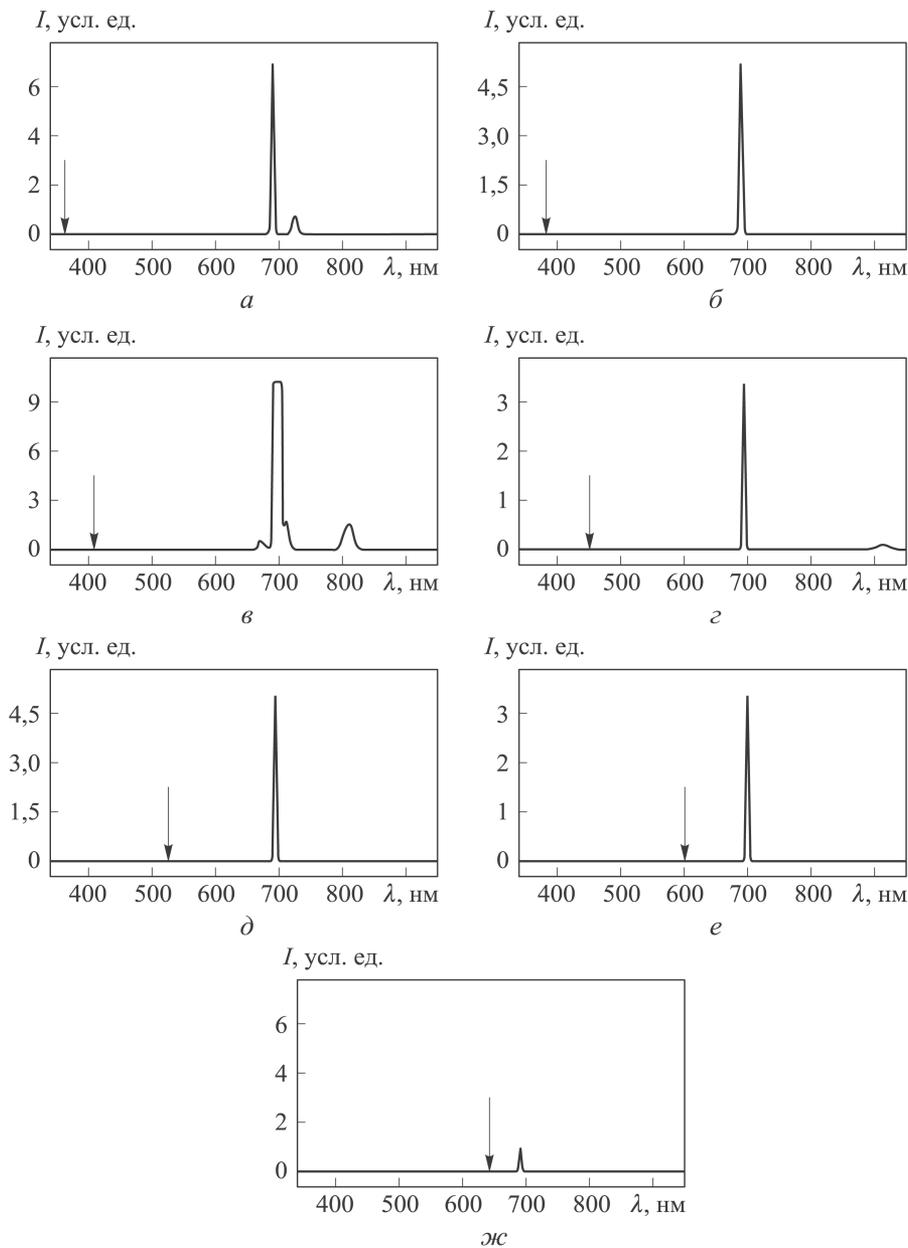
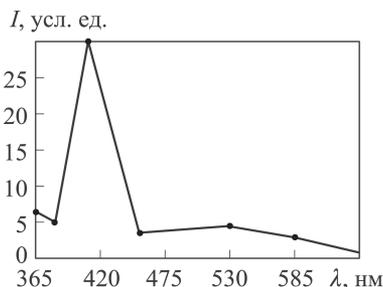


Рис. 4. Спектры люминесценции кристалла рубина, возбуждаемые светодиодами при значениях длины волны 365 (а), 382 (б), 410 (в), 453 (г), 527 (д), 590 (е) и 640 (ж) нм

в большей степени соответствуют ожидаемым: имеется пропорциональное U-полосе (470... 600 нм) усиление интенсивности люминесценции от свечения диодом с длиной волны 527 нм, с дальнейшим характерным снижением интенсивности при свечении диодами большими длинами волн (590 и 640 нм). Следует отметить, что при возбуждении люминесценции излучением диода с длиной волны 410 нм

Рис. 5. Зависимость эффективности люминесценции от длины волны накачки (точками отмечены экспериментальные значения интенсивности люминесценция в *R*-линии (694,2 нм))



наблюдается интенсивность, приблизительно в 2,3 раза превосходящая характерный ему уровень поглощения (см. рис. 1).

Сравнение эффективности возбуждения люминесценции проводилось при одинаковой мощности излучения (≈ 40 мВт). Результаты измерений эффективности люминесценций в *R*-линиях представлены в таблице и на рис. 5.

Значения интенсивности люминесценции в зависимости от длины волны накачки

Длина волны, нм	Интенсивность, усл. ед.	Длина волны, нм	Интенсивность, усл. ед.
365	6,5	527	4,5
382	5	590	3
410	30		
453	3,5	640	1

Согласно данным, приведенным в таблице, можно записать следующие отношения эффективностей возбуждения люминесценции от длин волн накачки: 365, 382, 410, 453, 527, 590, 640 нм — 6,5:5:30:3,5:4,5:3:1.

Выводы. В результате выполнения настоящей работы было обнаружено резкое увеличение интенсивности люминесценции в кристалле рубина Al_2O_3 с примесью около 0,05 % Cr^{3+} для возбуждающего излучения с длиной волны 410 нм. Наблюдаемый сигнал фотолюминесценции при освещении рубина диодом с длиной волны 410 нм существенно превосходит интенсивность фотолюминесценции, наблюдаемой при возбуждении ламповыми источниками излучения при той же интегральной интенсивности накачки. Полученный результат может быть применен для выбора источника возбуждающего излучения при создании лазера на рубине с использованием коротковолновых источников излучения для накачки.

Лазер на рубине может успешно применяться в приборах для изучения комбинационного рассеяния света. Особенностью такого источника излучения является то, что лазерная генерация осуществляется на резонансном переходе (см. рис. 2). В связи с этим монокристалл рубина может быть использован в качестве узкополосного поглощающего фильтра, устанавливаемого после исследуемого вещества перед

целью спектрометра. Таким образом, с помощью лазера на рубине может быть создана уникальная установка для регистрации спектров комбинационного рассеяния света различных веществ, в том числе и тех, чье изучение затруднено вследствие низкой интенсивности собственного излучения по отношению к уровню внешнего шума. В установке такого типа для подавления высокоинтенсивной линии накачки (694,3 нм) может быть применен фильтр из рубиновой пластинки. С помощью такого фильтра спектр комбинационного рассеяния и люминесценции изучаемого вещества наблюдается без существенных помех за счет возбуждающего излучения. Таким образом, применение лазера на основе рубина позволит существенно уменьшить габариты современного оборудования при изучении спектров комбинационного рассеяния света и получать данные о спектрах комбинационного рассеяния в широком спектральном диапазоне, включая низкочастотный интервал вблизи линии возбуждающего излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 14-02-00256, 12-02-00491, 13-02-00449, 14-02-00190).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Maitan T.H.* Optical and microwave-optical experiments in ruby // *Physical Review Letters*. 1960. No. 4 (11). P. 564–566.
2. *Левшин В.Л.* Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.–Л.: ГИТЛ, 1951. 456 с.
3. *Горелик В.С.* Комбинационное рассеяние — 80 лет исследований. М.: ФИАН, 2008. 406 с.
4. *Левшин В.Л.* Развитие идей С.И. Вавилова в области люминесценции // *УФН*. 1961. Т. 75. Вып. 2. С. 241–250.
5. *Левшин В.Л.* Изучение явлений люминесценции и развитие ее применений в Советском Союзе // *УФН*. 1958. Т. 64. С. 55–92.
6. *Левшин В.Л., Салецкий А.М.* Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. М.: Изд-во МГУ, 1989. 277 с.
7. *Квантовая электроника. Маленькая энциклопедия / С.А. Ахманов, М.Е. Жаботинский, Д.Н. Клышко, А.Н. Ораевский, А.В. Францесон, С.М. Шапиро.* М.: Советская энциклопедия, 1969. 447 с.
8. *Горелик В.С., Пудовкин А.В.* Резонансные глобулярные фотонные кристаллы, заполненные наночастицами $Al_2O_3 : (Cr_3^+)$ // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2013. № 2. С. 43–49.
9. *Воцинский Е.А., Горелик В.С.* Конверсионное отражение света от поверхности глобулярных фотонных кристаллов с люминесцирующими центрами // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2012. № 3. С. 20–30.
10. *Комбинационное рассеяние света в трехмерных фотонных кристаллах / В.С. Горелик, Л.И. Злобина, П.П. Свербиль, А.Б. Фадюшин, А.В. Червяков.* М.: ФИАН, 2005. 28 с.
11. *Левшин В.Л.* Свечение активированных кристаллов // *УФН*. 1951. Т. 43. Вып. 3. С. 426–484.
12. *Особенности люминесценции наноструктурного оксида алюминия с примесью хрома / А.И. Сюрдо, И.И. Мильман, В.А. Пустоваров, В.С. Кортон, А.С. Кайгородов, В.Р. Хрустов* // *Известия вузов. Сер. Физика*. 2011. № 1–3. С. 284–287.
13. *Куркин Н.Н.* Оптико-магнитная спектроскопия Рубина. Казань: 1983. 158 с.

14. Mikov S.N., Igo A.V., Gorelik V.S. Two-photon-excited luminescence spectra in diamond nanocrystals // *Physics of the solid state*. 1999. Т. 41. № 6.
15. Блецкан Д.И., Лукьянчук А.Р., Пекар Я.М. Исследование собственных и примесных точечных дефектов в кристалле сапфира и сапфировых подложках люминесцентными методами // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2006. № 3. С. 59–64.
16. Bletskan D.I., Lukiyanchuk O.R., Bletskan O.D. Effect of sapphire substrate on spectral emission features for LEDs based on InGaN/AlGaIn/GaN hetero-structures // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2003. Vol. 6. No. 2. P. 189–191.
17. Большая Энциклопедия Нефти и Газа [Электронный ресурс] URL: <http://www.ngpedia.ru/id388797p1.html> (дата обращения: 09.04.2014).

REFERENCES

- [1] Maiman T.H. Optical and microwave-optical experiments in ruby. *Physical Review Letters*, 1960, no. 4 (11), pp. 564–566.
- [2] Levshin V.L. Fotoluminescenciya zhidkih i tverdyh veshchestv [Photoluminescence of liquids and solids]. Moscow–Leningrad, GITTL Publ., 1951. 456 p.
- [3] Gorelik V.S. Kombinacionnoe rassejanie – 80 let issledovanij [Raman scattering – 80 years of research]. Moscow, FIAN Publ., 2008. 406 p.
- [4] Levshin V.L. Development of ideas S.I. Vavilov on luminescence. *Usp. Fiz. Nauk* [Sov. Phys.-Usp.], 1961, vol. 75, iss. 2, pp. 241–250 (in Russ.).
- [5] Levshin V.L. Study of luminescence phenomena and the development of its applications in the Soviet Union. *Usp. Fiz. Nauk* [Sov. Phys.-Usp.], 1958, vol. 64, pp. 55–92 (in Russ.).
- [6] Levshin V.L., Saleckiy A.M. Ljuminescenciya i ee izmereniya: Molekuljarnaja ljuminescenciya [Luminescence and its measurement: Molecular luminescence]. Moscow, MGU Publ., 1989. 277 p.
- [7] Ahmanov S.A., Zhabotinskiy M.E., Klyshko D.N., Oraevskiy A.N., Francesson A.V., Shapiro S.M. Malen'kaja jenciklopediya. Kvantovaja jelektronika [Small encyclopedia. Quantum Electronics]. Moscow, Sovetskaja jenciklopediya Publ., 1969. 447 p.
- [8] Gorelik V.S., Pudovkin A.V. Resonance globular photonic crystals filled with $Al_2O_3 : (Cr_3^+)$ nanoparticles. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2013, no. 2, pp. 43–49 (in Russ.).
- [9] Voshhinskiy E.A., Gorelik V.S. Conversion light reflection from the surface of globular photonic crystals with luminescent centers. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2012, no. 3, pp. 20–30 (in Russ.).
- [10] Gorelik V.S., Zlobina L.I., Sverbil' P.P., Fadyushin A.B., Chervyakov A.V. Kombinatsionnoe rassejanie sveta v trekhmernykh fotonnykh kristallakh [Raman scattering of light in 3D photon crystals]. Moscow, FIAN Publ., 2005. 28 p.
- [11] Levshin V.L. Glow activated crystals. *Usp. Fiz. Nauk* [Sov. Phys.-Usp.], 1951, vol. 43, iss. 3, pp. 426–484 (in Russ.).
- [12] Sjurdo A.I., Mil'man I.I., Pustovarov V.A., Kortov V.S., Kajgorodov A.S., Hrustov V.R. Features of the luminescence of nanostructured aluminum oxide doped with chromium impurity. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fizika* [Proc. Univ., Physics], 2011, no. 1–3, pp. 284–287 (in Russ.).
- [13] Kurkin N.N. Optiko-magnitnaja spektroskopija Rubina. Diss. doct. fis.-mat. nauk [Opto-magnetic spectroscopy of ruby. Dr. phys.-math. sci. diss.]. Kazan', 1983. 158 p.
- [14] Mikov S.N., Igo A.V., Gorelik V.S. Two-photon-excited luminescence spectra in diamond nanocrystals. *Fiz. Tverd. Tela* [Physics of the solid state], 1999, vol. 41, no. 6, pp. 1110–1112 (in Russ.).

- [15] Bletskan D.I., Lukyanchuk A.R., Pekar Ya.M. Study proper and doped point defects in sapphire crystal and sapphire substrates by luminescence methods. *Tehnologija i konstruivovanie v jelektronnoj apparature (TKEA)* [Technology and design in electronic equipment], 2006, no. 3, pp. 59–64 (in Russ.).
- [16] Bletskan D.I., Lukyanchuk O.R., Bletskan O.D. Effect of sapphire substrate on spectral emission features for LEDs based on InGaN/AlGaIn/GaN hetero-structures. *Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2003, vol. 6, no. 2, pp. 189–191.
- [17] Bol'shaja Jenciklopedija Nefti i Gaza [Great Encyclopedia of Oil and Gas]. Available at: <http://www.ngpedia.ru/id388797p1.html> (accessed 09.04.2014).

Статья поступила в редакцию 13.05.2014

Владимир Семенович Горелик — д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией “Комбинационное рассеяние” Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, профессор кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 150 научных работ в области физики.

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 53.

V.S. Gorelik — Dr. Sci. (Phys.-Math), head of “Combinational Scattering” laboratory of the Lebedev Physical Institute of the Russia Academy of Sciences, professor of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 150 publications in the field of physics.

Lebedev Physical Institute of the RAS, Leninskiy prospekt 53, Moscow, 119991 Russian Federation.

Борис Георгиевич Скуйбин — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана, заведующий студенческой экспериментальной лабораторией физики МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 50 научных работ в области физики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

V.G. Skuybin — Cand. Sci. (Phys.-Math.), assoc. professor of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University, head of “Experimental Physics” student’s laboratory of the BMSTU. Author of more than 50 publications in the field of physics.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Наиль Айратович Хусайнов — студент кафедры “Компьютерные системы автоматизации производства” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор одной научной работы в области физики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

N.A. Khusainov — student of “Computer Systems of Production Automation” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of one publication in the field of physics.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Анна Сергеевна Борде — студентка кафедры “Биомедицинские технические системы” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Специализируется в области физики и биомедицинских технических систем.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

A.S. Borde — student of “Biomedical Technical Systems” department of the Bauman Moscow State Technical University. Specialist in the field of physics and biomedical technical systems.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.