# МОЛОДЕЖНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК

Издатель ФГБОУ ВПО "МГТУ им. Н.Э. Баумана". Эл No. ФС77-51038.

УДК 535.376

# Исследование температурной зависимости спектров фотолюминесценции кристалла рубина

Федосов В.А., студент Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, СЭЛФ, кафедра «Гусеничные машины и мобильные роботы»

Жук А.В., студент Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, СЭЛФ, кафедра «Гусеничные машины и мобильные роботы»

Жаров С.С., студент Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, СЭЛФ, кафедра «Гусеничные машины и мобильные роботы»

Шкарупелов Е.С., студент Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, СЭЛФ, кафедра «Гусеничные машины и мобильные роботы»

**Ципун А.В.**, студент Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, СЭЛФ кафедра «Холодильная, криогенная техника. Системы кондиционирования и жизнеобеспечения»

Научные руководители: Горелик В.С., д.ф.м.н., зав. лабораторией ФИАН, профессор кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Россия, 105005, г. Москва, Скуйбин Б.Г., к ф.-м.н., доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Россия, 105005, г. Москва bauman@bmstu.ru

#### 1. Введение

Под люминесценцией понимают излучение диэлектрическими средами электромагнитных волн под действием различных возбуждений: ультрафиолетового или видимого излучения, электрического разряда, элементарных частиц высокой энергии и т.д. Люминесцентное излучение является избыточным над тепловым излучением при данной температуре диэлектрической среды. Длительность элементарных процессов люминесценции может изменяться в диапазоне от десятков наносекунд до нескольких минут. Явление люминесценции было открыто достаточно давно. Известно, что ещё Аристотель (IV в. до н.э.), описывал свечение гниющей рыбы, представляющее собой результат хемилюминесценции. Систематические исследования явления люминесценции начались лишь в ХХ веке, когда была создана квантовая механика и современные физические теории строения вещества. Элементарные процессы люминесценции имеют квантовую природу, и для их описания необходимо использовать достижения квантовой механики молекул и кристаллов. В элементарном процессе люминесценции различают три последовательные стадии: возбуждение молекулы или кристалла в результате воздействия на них некоторого возмущения (светового импульса, электрического тока, механического воздействия и т.д.), трансформация поглощенной энергии и передача ее излучающему центру и, наконец, излучение света, сопровождающееся переходом молекулы или кристалла в основное (невозбуждённое) состояние.

По способу возбуждения различают фотолюминесценцию (возбуждение ультрафиолетовым или видимым светом), рентгенолюминесценцию (возбуждение рентгеновским излучением), катодолюминесценцию (возбуждение электронным пучком), термолюминесценцию (стимулирование нагреванием) и другие. Наибольшее применение имеют фото-, рентгено- и термолюминесценция. По длительности люминесцентного свечения после прекращения возбуждения различают: флюоресценцию (меньше 10<sup>-8</sup> с) и фосфоресценцию (длительное послесвечение)

Излучение света осуществляется центром свечения (активатором люминесценции), в качестве которых обычно выступают примесные или собственные ионы, атомы, молекулы, радикалы, а также экситоны и вакансии. Центры свечения, получая энергию возбуждения, оказываются в возбужденном (неравновесном) состоянии. В течение определённого времени центр свечения оказывается на самом низком возбуждённом квантовом состоянии, В результате перехода электрона с этого состояния в основное состояние происходит излучение световых квантов с энергией hv, определяемой разностью энергий уровней первого возбужденного ( $E_i$ ) и основного  $(E_{o})$  состояний центра свечения, то есть имеет место:  $hv = E_{i} - E_{o}$ , Для описания энергетической схемы люминесцирующих кристаллов обычно используют зонную теорию, теорию кристаллического поля и теорию молекулярных орбиталей [1-5].

Рубин – это разновидность минерала корунда ( $Al_2O_3$ ), в котором присутствуют примеси ионов  $Cr^{3+}$ от сотых долей до 2%). Квантовые переходы между уровнями энергии  $Cr^{3+}$ , расщеплёнными внутрикристаллическим полем, определяют красную окраску Рубина. С переходами между уровнями иона  $Cr^{3+}$  связано лазерное излучение

рубина в красной области спектра, а с переходами между спиновыми подуровнями - действие рубина как квантового усилителя радиоволн (мазера) [6].

# 2. Цель работы

В данной работе исследуются люминесцентные свойства кристалла рубина в диапазоне температур от (-40° до +60° С). При прохождении пучка света через прозрачную среду часть энергии излучения рассеивается. Если пучок света монохроматичен или имеет очень узкий спектр, то рассеянный свет, состоящий преимущественно из излучений той же частоты, содержит малую долю излучения других частот. Излучение, рассеянное с частотой, меньшей частоты падающего света, называется стоксовым излучением, а с большей частотой - антистоксовым. При фотолюминесценции происходит стоксовой возрастание энергии молекулы (кристалла), а при антистосовых процессах – её уменьшение. Согласно теории [7] с температуры интенсивность антистоксовых спутников увеличением должна возрастать. При возбуждении фотолюминеценции кристалла рубина также наблюдаются стоксовы и антистоксовы процессы. В данной работе решалась задача анализа спектров стоксовых и антистоксовых процессов фотолюминесценции кристаллов рубина при его нагревании и охлаждении.

## 3. Методика эксперимента

В данном эксперименте исследовался кристалл рубина Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с примесью 0,05% Cr<sup>3+</sup> цилиндрической формы, диаметром 14 мм и высотой 6 мм. Для возбуждения фотолюминесценции использовался лазер с длиной волны генерации 532 нм. Спектры фотолюминесценции фиксировались при помощи цифрового полихроматора.

Исследуемый рубин помещался в камеру, внутренний размер которой был близок к размеру образца и имел непосредственный контакт с холодной стороной элемента Пельтье. Луч лазера попадал на боковую поверхность кристалла рубина, установленного на элементе Пельтье. Сигнал фотолюминесценции регистрировалась патч-кордом, установленным под углом 60° (близким к углу Брюстера для рубина), и соединенным с цифровым полихроматором (см.Рис.1). Охлаждение кристалла рубина происходило при помощи двухкаскадной ячейки Пельтье.



Рис. 1. Принципиальная схема регистрации сигнала фотолюминесценции рубина с применением патч-корда (1)



- Рис. 2. Общая схема эксперимента для регистрации спектров фотолюминесценции в рубине; 1-источник возбуждающего излучения (лазер с длиной волны 532 нм);
  - 2- кристалл рубина; 3-элемент Пельтье; 4-многомодовый патч-корд;
- 5-теплоизоляционный материал (пеноплекс); 6- блок для охлаждения потоком воды.

Эффект Пельтье — термоэлектрическое явление, при котором происходит выделение или поглощение тепла при прохождении электрического тока в месте контакта двух разнородных проводников или полупроводников. Величина выделяемого тепла и его знак зависят от структуры контактирующих веществ, направления и силы протекающего электрического тока. Принцип работы элементов Пельтье основан на контакте двух токопроводящих материалов с разными уровнями энергии электронов в зоне проводимости. При протекании тока через контакт таких материалов, электрон должен приобрести энергию, чтобы перейти в более высокоэнергетическую зону проводимости другого проводника (или полупроводника). При поглощении этой энергии происходит охлаждение места контакта материалов. При протекании тока в обратном направлении происходит нагревание места контакта контакта материалов. Элемент Пельтье — это термоэлектрический преобразователь, принцип действия которого базируется на эффекте Пельтье [8].

В предыдущих исследованиях двухкаскадной ячейки Пельтье использовалась система воздушного охлаждения, состоящая из медного теплопроводника и набора алюминиевых пластин, через которые пропускался воздух. Такая система оказалась менее эффективной из-за сильного нагрева одной стороны ячейки, что не позволяло использовать больший ток для увеличения эффективности работы элемента Пельтье и получения более низких температур на другой стороне ячейки. В ходе работы была собрана экспериментальная установка системы водяного охлаждения (рис.3).



Рис. 3. Принципиальная схема водяной системы охлаждения на основе элемента Пельтье; 1- помпа с пропускной способностью 400-1200 л/час; 2-медный водоблок, на который крепится двухкаскадная ячейка Пельтье; 3-резервуар с дистиллированной водой (5л) ;4- радиатор системы отопления ГАЗ-330; 5-блок питания; 6- пластиковые трубки Использование данной системы охлаждения позволило обеспечить диапазон рабочих температур: (-52) – (+55<sup>°</sup>C) градусов Цельсия на поверхности ячейки и (-44) – (+55<sup>°</sup>C) градусов Цельсия в камере с рубином.

### 4. Результаты и их обсуждение

На Рис. 4 и 5 приведены зарегистрированные спектры фотолюминесценции рубина при различных временах задержки в системе регистрации. Спектры были получены при двух температурах: ( $+55^{\circ}$ C) (пунктирная кривая) и ( $-34^{\circ}$ C) (сплошная кривая). Максимум интенсивности основной полосы в спектре фотолюминесценции при комнатной температуре расположен на длине волны 694,3 нм, что соответствует электронному переходу с первого возбуждённого состояния иона Cr<sup>3+</sup> в основное состояние. При понижении температуры до ( $-44^{\circ}$ C) наблюдается смещение длины волны основного пика интенсивности фотолюминеценции на 0,8 нм. При этом интенсивность этого пика возрастает в приблизительно на 50%. Кроме основной полосы с длиной волны 694,3 нм, в наблюдаемых спектрах присутствуют дополнительные полосы в области больших (справа) и меньших (слева) длин волн (см. рис.4)



Рис. 4. Спектры фотолюминесценции кристалла рубина (с временем задержки 699мс); сплошная кривая соответствует более низкой температуре (-34<sup>0</sup>C); пунктирная –температуре +55<sup>0</sup>C

Как видно из приведенных на рис.4 спектров, при понижении температуры кристалла рубина интенсивность длинноволновой полосы фотолюминесценции (область справа от 694,3 нм.) существенно не изменяется. В то же время интенсивность коротковолновой полосы (слева от 694,3) при понижении температуры резко падает (сплошная кривая на рис.4).

При уменьшении времени задержки (см. рис.5) вид спектров существенно изменяется: наблюдается тонкая структура (см. сплошную кривую) в области основного электронного перехода (694,3 нм). Как и на рис.4, наблюдается несущественное изменение формы полосы справа от основного пика при понижении температуры и спадание интенсивности коротковолнового спутника (см. сплошную кривую на рис.5 слева от 694,3 нм).



Рис. 5. Спектры фотолюминесценции кристалла рубина (с временем задержки 140 мс); сплошная кривая соответствует более низкой температуре (-34<sup>0</sup>C); пунктирная – температуре +55<sup>0</sup>C.

Наблюдаемые температурные изменения интенсивности фотолюминесценции, иллюстрируемые Рис.4 и 5, можно объяснить тем, что реализуются в стоксовых и антистоксовых процессах в обсуждаемом кристалле в результате электрон фононных переходов, сопровождающих процесс фотолюминесценции. Для коротковолнового спутника (см.Рис.4 и 5) происходит столкновение электронов с фононами кристалла, для длинноволнового, наоборот – рождение фононов с соответствующей потерей энергии электроном. При понижении температуры кристалла, в соответствии с известной формулой Бозе-Эйнштейна, равновесное число фононов в каждом квантовом состоянии при заданной температурой задаётся соотношением:  $n(\omega, T) = \frac{1}{exp(\frac{\hbar\omega}{kT})-1}$ , где  $\omega$ -круговая частота, Т-температура кристалла, k-постоянная

Больцмана.

Вероятность стоксовых процессов пропорциональна числу фононов:

$$W_{st} \sim n(\omega, T) = rac{1}{exp\left(rac{\hbar\omega}{kT}
ight) - 1}$$

(1)

Для антистоксовых процессов, согласно известному правилу индуцированного излучения, имеет место:

$$W_{ast} \sim [n(\omega, T) + 1] = \left[\frac{1}{exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} + 1\right]$$

1	0	١
l	L	)

При понижении температуры кристалла (T~0) число фононов устремляется к нулю, что, в соответствии с соотношениями (1) и (2) приводит к резкому уменьшению интенсивности антистоксовой полосы и несущественным изменениям для стоксовой полосы.

#### Выводы

Таким образом, в данной работе получены экспериментальные результаты о виде спектров фотолюминесценции в кристаллах рубина при различных временных задержках и при различных температурах исследуемого образца. Установлено, что среднее смещение длины волны основного пика интенсивности фотолюминеценции в рубине при понижении температуры до (-44  $^{0}$ C) составило 0,8 нм. При этом интенсивность этого пика возрастает в приблизительно на 50%.

В результате проведённых экспериментов было обнаружено, что, кроме основной полосы фотолюминесценции рубина, наблюдаются дополнительные составляющие - стоксовы и антистоксовы полосы. При уменьшении температуры интенсивность стоксовых спутников увеличивалась, а антистоксовых - уменьшалась (см. рис.4 и 5). Аналогичные закономерности для стоксовых и антистоксовых спутников наблюдались ранее для наноструктур CdSe/ZnSe [9], Таким образом, нами показано что с использованием элемента Пельтье можно управлять характеристиками фотолюминесценции рубина, что может быть использовано в применениях лазера на рубине при проведении оптических исследований.

#### Список литературы

- Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964.
   284 с.
- Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966. 324 с.
- 3. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
- 4. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 296 с.
- 5. Бахтин А.И., Горобец Б.С. Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах. Казань: Изд-во Казанск.ун-та, 1992. 234 с.
- Марфунин А. С. Минералы: справочник. В 3 Т. Т. 2. Рубин и сапфир. М.: Недра, 1974.
   759 с.
- 7. Banwell C. Fundamentals of Molecular Spectroscopy 1985. 384 p.
- Яворский Б. М., Детлаф А. А. справочник по физике: для инженеров и студентов ВУЗов. Изд. 4-е, перераб. М.: Наука - Главная редакция Физико-математической литературы, 1968. 417 с.
- Валах М.Я., Стрельчук В.В., Семёнова Г.Н., Садофьев В.Г. Физика твёрдого тела в 56 Т. Т. 46. Вып. 1. 2004. 751 с.