

УДК 535.343.1

КРИСТАЛЛЫ $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ СЕНСОРОВ

А.Г. ДЕМИРХАНЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 17 марта 2011 г.)

Рассмотрена возможность использования кристаллов ниобата лития, легированных ионами иттербия ($\text{LN}:\text{Yb}^{3+}$), в качестве материалов для оптических температурных сенсоров. Рассмотрены как радиационные, так и абсорбционные характеристики кристаллов $\text{LN}:\text{Yb}^{3+}$ в предположении, что их температурные зависимости обусловлены больцмановским фактором заселения начальных штарковских подуровней иона Yb^{3+} . Показано, что кристаллы $\text{LN}:\text{Yb}^{3+}$ могут быть использованы в качестве материалов для создания оптических температурных сенсоров в диапазоне температур 150–400 К.

1. Введение

В последнее время проводится интенсивный поиск новых материалов для оптических температурных сенсоров (ОТС), которые могут быть применены для измерения и контроля температуры в тех случаях, когда традиционная техника по тем или иным причинам не пригодна. Среди возможных применений ОТС следует отметить мониторинг температуры в агрессивных средах, на электростанциях, нефтеперерабатывающих заводах, угольных шахтах и в зданиях для обнаружения очагов пожаров. Распределенные и точечные ОТС на основе стекол, керамик и волокон, легированных различными редкоземельными (RE^{3+}) ионами (Er^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+}), рассмотрены в работах [1-9], где исследованы различные процессы, которые потенциально могут лежать в основе действия ОТС: флуоресценция с близко расположенных уровней, ап-конверсионная люминесценция и т.д. Показано, что ОТС на основе вышеуказанных легированных материалов покрывают достаточно широкий диапазон температур (от 77 до 1623 К) [3,7-9]. В то же время, несмотря на все свои привлекательные свойства (устойчивость к высоким температурам, механическая прочность, химическая стойкость, отличные оптические свойства и т.д.), возможности действия ОТС на основе объемных кристаллов, легированных RE^{3+} ионами, исследованы недостаточно.

Идея использования материалов, легированных RE^{3+} ионами, в качестве ОТС основывается на температурных зависимостях спектроскопических характеристик (интенсивность и квантовый выход люминесценции, коэффициент поглощения и т.д.) в видимой и инфракрасной областях спектра [1-9]. Процессы

излучения и поглощения, лежащие в основе работы ОТС, схематически показаны на рис.1. Суть этих механизмов заключается в следующем: рассматриваются переходы, начальные состояния которых (ν_1 и ν_2 для схемы поглощения, ν_3 и ν_4 для схемы излучения) отделены друг от друга энергетической щелью, величина которой должна удовлетворять следующим основным требованиям: 1) энергетические щели $\Delta\varepsilon_{21}$ и $\Delta\varepsilon_{43}$ между начальными уровнями переходов не должны быть слишком большими, чтобы обеспечить должное термическое заселение уровней в рассматриваемой области температур. Так, в интервале температур 200–300 К величины $\Delta\varepsilon_{21}$ и $\Delta\varepsilon_{43}$ должны быть не более 200–300 см^{-1} и обеспечивать достаточную заселенность (15–20%) возбужденных уровней ν_2 и ν_4 ; 2) в то же время, $\Delta\varepsilon_{21}$ и $\Delta\varepsilon_{43}$ не должны быть слишком малыми, чтобы обеспечить необходимую разрешаемость рассматриваемых спектральных линий в данном интервале температур. Так, для типичных значений однородных ширин спектральных линий 30 см^{-1} , расщепления $\Delta\varepsilon_{21}$ и $\Delta\varepsilon_{43}$ должны быть не менее 100 см^{-1} ; 3) в случае механизма излучения (рис.1b) энергии переходов $\nu_3, \nu_4 \rightarrow \nu_1, \nu_2$ должны быть достаточно большими для исключения процессов многофононных безызлучательных переходов, т.е. должно соблюдаться условие $\Delta\varepsilon_{32} \geq n\hbar\omega_D$ ($n \geq 8$, ω_D – частота Дебая кристалла, \hbar – постоянная Планка). Так, для типичного значения энергии дебаевского фонона $\hbar\omega_D \approx 500 \text{ см}^{-1}$, получаем $\Delta\varepsilon_{32} \geq 2500 \text{ см}^{-1}$; 4) поперечные сечения рассматриваемых переходов должны быть достаточно большими, чтобы обеспечить требуемую величину соответствующих спектроскопических характеристик.

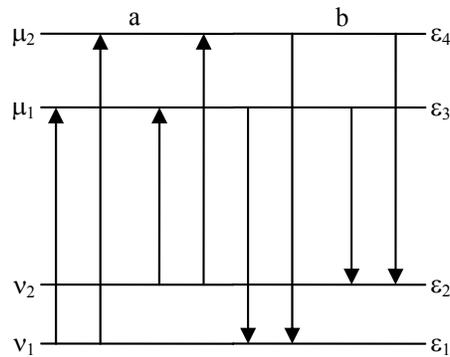


Рис.1. Схемы поглощения (a) и излучения (b) с основного и возбужденного штатковских уровней.

Важной характеристикой ОТС является его чувствительность, величина которой для сенсора, основанного на измерении температурно-зависящей спектроскопической характеристики $R(T)$, определяется соотношением

$$S_R(T) = (1/R)(\partial R/\partial T). \quad (1)$$

Очевидно, предпочтительными являются ОТС с большей чувствительностью.

В настоящей работе обсуждаются сенсорные возможности кристаллов

ниобата лития (LN), легированных ионами иттербия. При этом рассматриваются как радиационные, так и абсорбционные характеристики, в предположении, что их температурные зависимости обусловлены бoльцмановским фактором заселения начальных штарковских подуровней соответствующих переходов.

2. Возможности кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ для ОТС

2.1. Спектроскопические характеристики $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$

Как известно, энергетический спектр свободного иона Yb^{3+} (конфигурация $4f^{13}$) состоит из восьмикратно вырожденного основного и шестикратно вырожденного возбужденных мультиплетов $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$, отделенных друг от друга энергетической щелью порядка 10^4 см^{-1} . В кристаллическом поле мультиплеты $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ расщепляются, соответственно, на четыре и три кramerсовских дублета, формируя штарковскую структуру оптического спектра иона Yb^{3+} . Схема энергетических уровней, построенная в [10,11] на основе анализа спектров поглощения и излучения (рис.2), а также волновые функции соответствующих штарковских состояний в JM -представлении (J – полный угловой момент, M – его проекция) приведены на рис.3. Видно, что первые возбужденные уровни обоих мультиплетов отделены от основных подуровней соответствующих мультиплетов энергетическими щелями 303 и 267 см^{-1} , соответственно. Таким образом, расположение энергетических уровней иона Yb^{3+} удовлетворяет вышеперечисленным условиям и кристаллы $\text{LN}:\text{Yb}^{3+}$ вполне могут быть рассмотрены в качестве кандидата для ОТС, действующих как на излучательных, так и на поглощательных переходах.

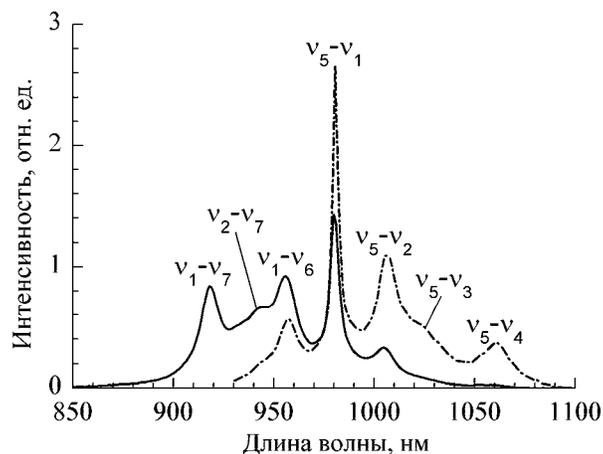


Рис. 2. Неполяризованные спектры поглощения (сплошная кривая) и люминесценции (пунктирная) $\text{LN}:\text{Yb}^{3+}$ при 300 К [10,11].

Из спектров люминесценции и поглощения кристалла $\text{LN}:\text{Yb}^{3+}$ в диапазоне длин волн $900\text{--}1100 \text{ нм}$ видно, что в обоих спектрах имеются четыре четко выделенных пика, один из которых соответствует переходу с возбужден-

ного штарковского подуровня ($\nu_2 \rightarrow \nu_5$ и $\nu_6 \rightarrow \nu_1$ в спектрах поглощения и люминесценции, соответственно), а остальные три – переходам с основного штарковского подуровня соответствующего мультиплета. Поэтому в расчетах мы ограничимся учетом только этих переходов.

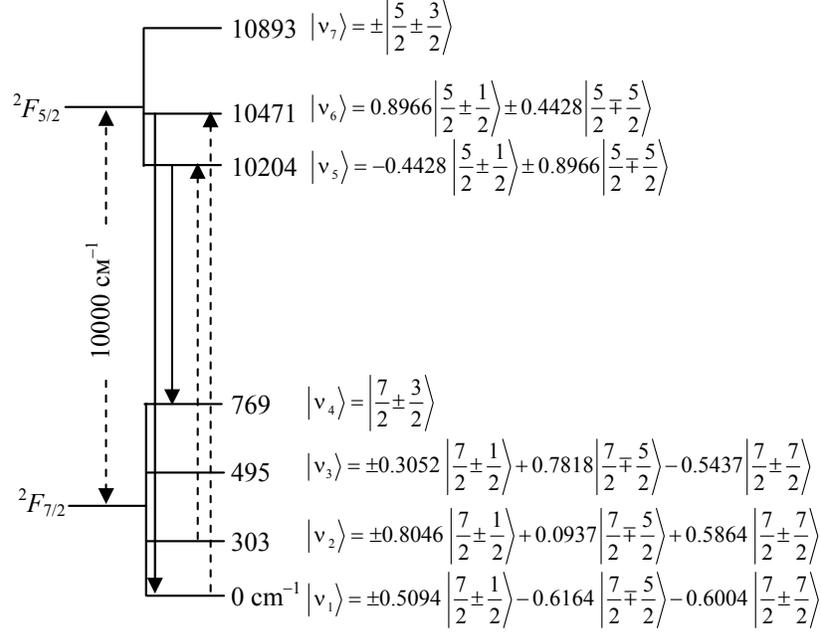


Рис.3. Схема энергетических уровней и волновые функции штарковских состояний иона Yb^{3+} в $LiNbO_3$.

Известно, что температурная зависимость интенсивности спектральной линии обусловлена многими факторами: однородная ширина и сдвиг спектральной линии, фактор Дебая-Валлера и т.д. [12,13]. Однако, в качестве первого приближения, следуя работам [1-3], предположим, что температурные зависимости рассматриваемых спектроскопических характеристик обусловлены только бoльцмановским фактором заселения начальных штарковских состояний ν_2 и ν_6 :

$$n_{\nu_2} = n(2F_{7/2}) Z_1^{-1} \exp(-\Delta\varepsilon_{21}/kT), \quad n_{\nu_6} = n(2F_{5/2}) Z_2^{-1} \exp(-\Delta\varepsilon_{65}/kT), \quad (2)$$

где n_{ν_i} – населенность i -ого штарковского уровня, $n(2F_{5/2})$ и $n(2F_{7/2})$ – населенности мультиплетов $2F_{5/2}$ и $2F_{7/2}$, $\Delta\varepsilon_{21} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ и $\Delta\varepsilon_{65} = \varepsilon_6 - \varepsilon_5$, $Z_1 = \sum_{i=1,2,3} \exp(-\Delta\varepsilon_{i1}/kT)$ и $Z_2 = \sum_{i=5,6,7} \exp(-\Delta\varepsilon_{i5}/kT)$, k – постоянная Больцмана, T – температура.

2.2. Механизм люминесценции

В спектре люминесценции линия с максимумом на длине волны 955 нм является единственной явно выраженной линией, соответствующей переходу с

возбужденного штарковского подуровня v_6 . При этом, как видно из рис.3, она не является спектральной смесью нескольких линий, а соответствует одному лишь переходу $v_6 \rightarrow v_1$. С другой стороны, в спектре люминесценции среди четырех линий аналогичным свойством с меньшим пиковым значением интенсивности обладает линия с максимумом на длине волны 1060 нм, соответствующая переходу $v_5 \rightarrow v_4$. Поэтому в качестве относительной спектроскопической характеристики (R), зависящей от температуры, резонно рассматривать отношение интенсивностей указанных линий:

$$R_{em} = I_{v_6 \rightarrow v_1}^{(em)} / I_{v_5 \rightarrow v_4}^{(em)} = B \exp(-\Delta\varepsilon_{65}/kT), \quad (3)$$

где B – независящая от температуры величина, $I_{i \rightarrow f}^{(em)}$ – интенсивность спектральной линии, соответствующей переходу $i \rightarrow f$, величина которой определяется выражением [14]

$$I_{i \rightarrow f}^{(em)} = \frac{64\pi^4 c e^2 n_i}{3 n \lambda_{if}^2 \Delta\lambda_{if}} \times \frac{1}{g_i} S_{if}. \quad (4)$$

Здесь $S_{if} = \chi_{ed} S_{i \rightarrow f}^{(ED)} + \chi_{md} S_{i \rightarrow f}^{(MD)}$ – сила линии перехода $i \rightarrow f$, индуцированного косвенным электро-дипольным (ЭД) и магнито-дипольным (МД) переходами, $\chi_{ed} = n(n^2 + 2)^2/9$ и $\chi_{md} = n^3$ – поправки локального поля, соответственно, для ЭД и МД переходов, n – коэффициент преломления на длине волны перехода λ_{if} , c – скорость света, e – заряд электрона, $\Delta\lambda_{if}$ – ширина линии спектральной линии перехода $i \rightarrow f$, g_i – вырождение i -ого уровня. Таким образом, предэкспоненциальный множитель в (3) определяется выражением

$$B = \lambda_{v_5 v_4}^2 \Delta\lambda_{v_5 v_4} n(\lambda_{v_5 v_4}) S_{v_6 v_1} / \lambda_{v_6 v_1}^2 \Delta\lambda_{v_6 v_1} n(\lambda_{v_6 v_1}) S_{v_5 v_4}. \quad (5)$$

Используя значения спектроскопических параметров, приведенных в табл.1, получим $B = 2.12$. Зависимость величины R_{lum} от температуры приведена на рис.4. Для чувствительности, согласно (1), получим температурную зависимость $S_{lum} = 384.12/T^2$, график которой приведен на рис.4. Видно, что в рассматриваемом диапазоне температур чувствительность меняется от 1.7 до $0.24\% \times K^{-1}$. В частности, при комнатной температуре $S_{lum} = 0.43\% \times K^{-1}$.

Табл. 1. Спектроскопические характеристики $LiNbO_3:Yb^{3+}$ при 300 К.

переходы	λ , нм	$^1\Delta\lambda$, нм	n_{if} , [15]	$^2 S_{if}$, 10^{-20} см^{-2}
$v_1 \rightarrow v_5$	980	0.57	2.2377	0.6463
$v_2 \rightarrow v_5$	1010	0.82	2.2355	1.2194
$v_5 \rightarrow v_4$	1060	2.12	2.2322	0.8176
$v_6 \rightarrow v_1$	955	1.28	2.2396	0.8508

¹Однородные ширины вычислены в [12]; ²Величины S_{if} определены, используя значения сил линий ЭД и МД переходов, вычисленных в [11].

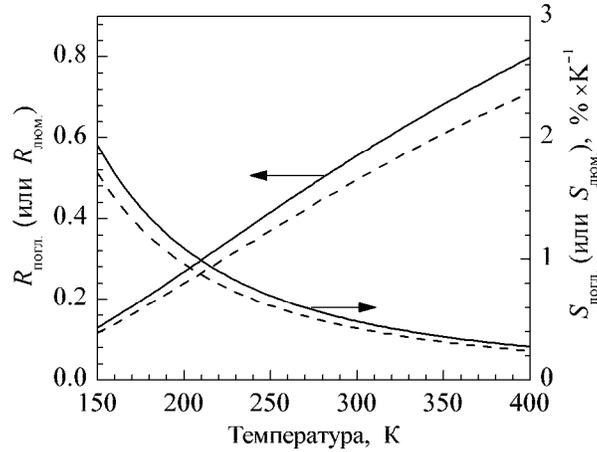


Рис.4. Температурные зависимости спектроскопической характеристики (R) и чувствительности (S) для методов поглощения (сплошная кривая) и люминесценции (пунктирная кривая).

2.3. Механизм поглощения

Из рис.3 видно, что наиболее удобными в спектре поглощения являются спектральные линии на длинах волн 1010 нм (переход $\nu_2 \rightarrow \nu_5$) и 955 нм (переход $\nu_1 \rightarrow \nu_6$). В качестве температурно-зависящей измеряемой величины рассмотрим отношение пиковых значений коэффициентов поглощения на указанных длинах волн: $R_{abs} = \alpha_{\nu_2 \rightarrow \nu_5} / \alpha_{\nu_1 \rightarrow \nu_6}$. Имея в виду, что пиковое значение коэффициента поглощения определяется выражением [14]

$$\alpha_{i \rightarrow f} = n_i \frac{8\pi^3 e^2 \lambda_{if}}{3ch n_{i \rightarrow f}^2 \Delta\lambda_{if}} \times \frac{1}{g_i} S_{i \rightarrow f}, \quad (6)$$

для отношения R_{abs} получим

$$R_{abs} = \alpha_{\nu_2 \rightarrow \nu_5} / \alpha_{\nu_1 \rightarrow \nu_6} = D \exp(-\Delta\varepsilon_{21}/kT), \quad (7)$$

где независимый от температуры фактор D определяется выражением

$$D = n_{16}^2 \lambda_{25} \Delta\lambda_{\nu_1\nu_6} S_{\nu_2\nu_5} / n_{25}^2 \lambda_{16} \Delta\lambda_{\nu_2\nu_5} S_{\nu_1\nu_6}. \quad (8)$$

Используя значения параметров, приведенные в таблице, получим $D = 2.375$. Зависимости отношения коэффициентов поглощений R_{abs} и чувствительности $S_{abs} = 435.99/T^2$ от температуры приведены на рис.4. Видно, что в рассматриваемом диапазоне температур чувствительность меняется от 1.9 до $0.27\% \times K^{-1}$. В частности, при комнатной температуре $S_{abs} = 0.48\% \times K^{-1}$, что несколько лучше по сравнению с характеристиками механизма излучения.

Как видно из рис.4, в области температур 150–400 К зависимости $R_{abs}(T)$ и $R_{lum}(T)$ с хорошей точностью аппроксимируются линейными функциями,

чем и определяется рабочая область температур для ОТС, действующих на основе рассматриваемых процессов.

3. Заключение

Таким образом, оба рассмотренных механизма, основанные на измерении излучательных и поглотительных спектроскопических характеристик, приводят к вполне удовлетворительным результатам, и кристаллы LN:Yb^{3+} могут служить хорошим материалом для температурных сенсоров в диапазоне температур 150–400 К. При этом в области относительно низких температур (150–250 К) чувствительность этих сенсоров превосходит чувствительность ОТС, основанных на других известных материалах [3].

Автор благодарит В.М. Арутюняна и Р.Б. Костяняна за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V.K.Rai**. Appl. Phys. B, **88**, 297 (2007).
2. **V.K.Rai**. Appl. Phys. B, **87**, 323 (2007).
3. **V.K.Rai, D.K.Rai, S.B.Rai**. Sensor Actuator A, **128**, 14 (2006).
4. **A.S.Camargo, J.F.Possatto, L.A.Nunes, et al.** Solid State Commun., **137**, 1 (2006).
5. **L.Feng, B.Lai, J.Wang, G.Dua, Q.Su**. J. Lumin., **130**, 2418 (2010).
6. **C.Li, B.Dong, Sh.Li, Ch.Song**. Chem. Phys. Lett., **443**, 426 (2007).
7. **Z.Y.Zhang, T.Sun, K.T.V.Grattan, A.W.Palmer**. Sensor Actuator A, **71**, 183 (1998).
8. **Z.Y.Zhang, K.T.V.Grattan, B.T.Meggitt**. Rev. Sci. Instrum., **71**, 1614 (2000).
9. **A.K.Singh**. Sensor Actuator A, **136**, 173 (2007).
10. **E.Montoya, A.Lorenzo, L.E.Bausa**. J. Phys.: Cond. Matt., **11**, 311 (1999).
11. **А.Г.Демирханян, Г.Г.Демирханян, В.Г.Бабаджанян, Р.Б.Костянян, Э.П.Коканян**. Изв. НАН Армении, Физика, **43**, 20 (2008).
12. **Г.Г.Демирханян**. Количественная теория оптических спектров редкоземельных ионов в лазерных кристаллах. Докторская диссертация, Аштарак, Армения, 2007.
13. **G.G.Demirkhanyan, H.G.Demirkhanyan, E.P.Kokanyan, R.B.Kostanyan, J.B.Gruber, K.L.Nash, D.K.Sardar**. J. Appl. Phys., **105**, 063106 (2009).
14. **O.Svelto**. Principles of Lasers. New York, London, Plenum Press, 1990.
15. **U.Schlarb, K.Betzler**. Phys. Rev. B, **48**, 15613 (1993).

$\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ CRYSTALS FOR OPTICAL TEMPERATURE SENSORS

H.G. DEMIRKHANYAN

Possibilities of using lithium niobate crystals, doped with ytterbium (LN:Yb^{3+}) as materials for optical temperature sensor (OTS) are discussed. We consider both the radiative and absorptive characteristics of the crystals, assuming that their temperature dependences are caused by the Boltzmann factor of the initial population of Stark sublevels of the ion. It is shown that the crystals can be used as materials for OTS in the temperature range of 150–400K.