

Спектральные характеристики твердых растворов $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$, активированных ионами Ce^{3+}

© А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко, А.К. Наумов, Л.А. Нурдинова,
Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, В.Н. Ефимов

Казанский государственный университет,
Научно-исследовательская лаборатория магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники,
420008 Казань, Россия

E-mail: anizamutdinov@mail.ru

Соединения состава $\text{LiF}-\text{YF}_3-\text{LuF}_3$ при кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов со структурой шеелита при любом соотношении компонент YF_3 и LuF_3 . Установлено, что для этих кристаллов выполняются правила Вегарда и Ретгерса. Исследованы спектральные характеристики $5d-4f$ -переходов ионов Ce^{3+} и индуцированных ультрафиолетовым излучением центров окраски в этих кристаллах в зависимости от концентрации ионов Lu^{3+} . Показаны преимущества активных сред на основе твердых растворов $\text{LiF}-\text{YF}_3-\text{LuF}_3:\text{Ce}^{3+}$ по сравнению с кристаллами $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ в части возможности направленного изменения как спектрально-кинетических характеристик примесных ионов, так и параметров наведенных излучением накачки потерь и улучшения энергетических и спектральных характеристик лазеров на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16849) и фонда CRDF (REC-007).

PACS: 71.20.Eh, 78.40.-q, 61.05.cp

1. Введение

Кристаллы LiYF_4 и LiLuF_4 , активированные ионами Ce^{3+} , являются известными активными средами ультрафиолетового (УФ) диапазона спектра [1]. Причем $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}$ обладает рекордными энергетическими характеристиками среди всех известных твердотельных активных сред УФ-диапазона [2], в то же время как на его гомологическом аналоге — кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ce}$ — получение лазерной генерации затруднено образованием центров окраски, индуцированных излучением накачки. В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты исследования спектральных характеристик, обусловленных межконфигурационными переходами ионов Ce^{3+} и индуцированных излучением накачки центров окраски в непрерывном ряде твердых растворов состава $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$.

2. Объекты исследования

Соединения состава LiMeF_4 ($\text{Me} = \text{Y}$ или трехвалентные редкоземельные ионы второй половины ряда лантаноидов) при кристаллизации образуют структуру шеелита. Кристаллическая решетка относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа C_{4h}^6 . При этом параметры кристаллической решетки изменяются в соответствии с радиусом катиона [3]. Может быть выращен непрерывный ряд твердых растворов $\text{Li}(\text{Me}1)_{1-x}(\text{Me}2)_x\text{F}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [4]. В частности, могут быть выращены твердые растворы состава $\text{LiF}-\text{YF}_3-\text{LuF}_3$.

В отличие от ионов второй половины ряда лантаноидов ионы цериевой подгруппы (первой половины ряда) и, в частности, ион Ce^{3+} не образуют соединения типа

LiRF_4 ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \dots, \text{Eu}$) [5]. Поэтому активация кристаллов LiMeF_4 этими ионами приводит к образованию дефектов кристаллической решетки и создает условия для образования в них центров окраски.

Для настоящего исследования были выращены смешанные кристаллы состава $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ с переменным содержанием ионов Lu^{3+} ($x = 0-1$). Содержание ионов Ce^{3+} было постоянным и составляло 0.1 at.% в исходных компонентах шихты. Рост осуществлялся из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера. Особенности выращивания кристаллов описаны в [6].

Выращенные образцы были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что все образцы являлись однофазными монокристаллами со

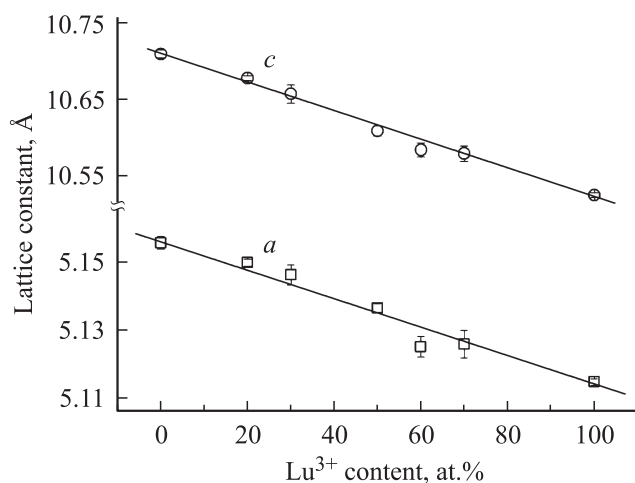


Рис. 1. Зависимость постоянных решетки a и c от содержания ионов Lu^{3+} в порошках кристаллов $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$.

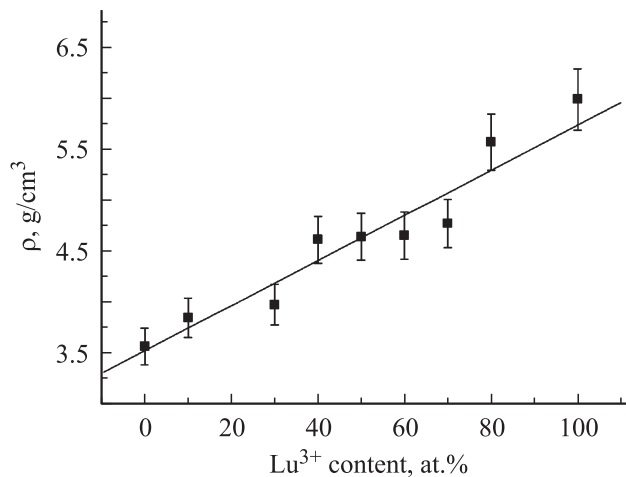


Рис. 2. Плотность исследуемых образцов серии $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ в зависимости от содержания ионов Lu^{3+} .

структурой шеелита, при этом наблюдалось монотонное смещение положения пиков в дифрактограммах в сторону больших углов рассеяния при увеличении содержания ионов Lu^{3+} в твердых растворах $\text{LiF}-\text{YF}_3-\text{LuF}_3$.

Результат анализа дифрактограмм, представленный на рис. 1, показывает, что для образцов хорошо выполняется закон Вегарда, согласно которому параметры решетки и концентрация примеси (концентрация ионов Lu^{3+}) связаны линейной зависимостью. Ионы Lu^{3+} и Y^{3+} распределены в кристаллической решетке твердых растворов статистически, что, согласно правилу Ретгерса, подтверждается линейной зависимостью плотности образцов от соотношения концентраций ионов Lu^{3+} и Y^{3+} в исходных компонентах шихты (рис. 2).

3. Техника эксперимента

Регистрация спектров люминесценции и поглощения осуществлялась на спектрометре лабораторного изготовления на базе монохроматора МДР-23.

Спектры люминесценции образцов исследовались при импульсном возбуждении лазерным излучением с длиной волны 300 нм, полученным в результате ВКР в газообразном водороде четвертой гармоники лазера Nd:YAG. Длительность импульса возбуждения составляла 15 нс. Частота следования импульсов возбуждения — 10 Гц. С целью снижения эффекта искажения спектров люминесценции, связанного с перекрытием спектров поглощения и люминесценции, образцы освещались излучением возбуждения со стороны, обращенной к щели монохроматора. Зарегистрированные спектры люминесценции были исправлены на спектральную чувствительность регистрирующей системы.

Исследования спектров центров окраски осуществлялось по методике, изложенной в [7].

4. Сравнительный анализ спектроскопических характеристик кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$

Оптические свойства кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 , активированных ионами Ce^{3+} , определяются переходами между основным термом $^2F_{4f}$ -конфигурации, расщепленным спин-орбитальным взаимодействием на уровни $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$, и компонентами состояний $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$ $5d$ -конфигурации, расщепленных кристаллическим полем тетрагональной сингонии.

Спектр $4f-5d$ -поглощения ионов Ce^{3+} в образцах должен состоять из пяти полос, локализованных в диапазоне длин волн от 180 до 310 нм [8]. Анализ зарегистрированных спектров поглощения показал, что схема энергетических уровней ионов Ce^{3+} в ряду твердых растворов $\text{LiF}-\text{YF}_3-\text{LuF}_3$ не претерпевает значительных изменений. Представленный на рис. 3 спектр поглощения образца $\text{LiY}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ является характерным для всех исследованных образцов. В области длин волн от 220 до 310 нм наблюдаются две полосы, обусловленные переходами с основного $^2F_{5/2}$ состояния ионов Ce^{3+} на два низкоэнергетических состояния $5d$ -конфигурации.

Однако смещение полос поглощения с увеличением концентрации ионов Lu^{3+} (рис. 4) оказалось отличным от ожидаемого. Согласно существующим представлениям, две низкоэнергетические полосы ($\lambda \approx 295$ и 245 нм) в спектре поглощения соответствуют переходам из состояния $^2F_{5/2}$ в состояния мультиплета $^2D_{3/2}$; следующий по энергии межконфигурационный переход ($\lambda \approx 218$ нм) происходит в состояние мультиплета $^2D_{5/2}$. Однако, как видно из рис. 4, с уменьшением параметров кристаллической решетки и ростом силы кристаллического поля при переходе от кристаллов LiYF_4 к кристаллам LiLuF_4 разность энергий квантов, соответствующих полосам в спектре поглощения в области 295 и 245 нм,

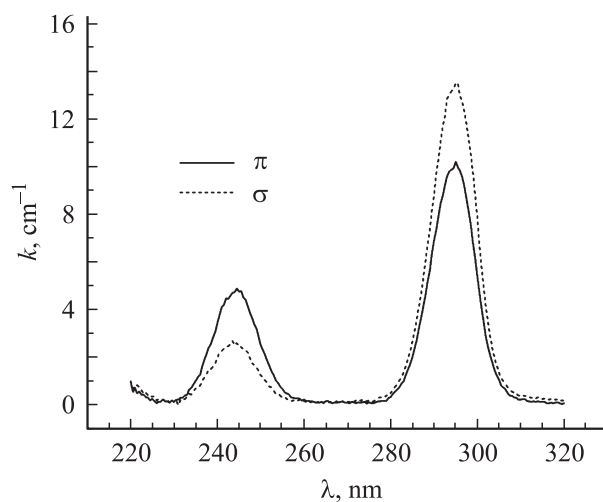


Рис. 3. Спектр поглощения образца $\text{LiY}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ для двух ориентаций оптической оси кристалла относительно плоскости поляризации падающего излучения.

уменьшается, что ставит под сомнение правильность интерпретации принадлежности энергетических состояний $5d$ -конфигурации терму ${}^2D_{3/2}$ [9]. По-видимому, полосы с $\lambda \approx 295$ и ≈ 218 nm соответствуют переходам на штарковские компоненты одного и того же терма ${}^2D_{3/2}$, тогда

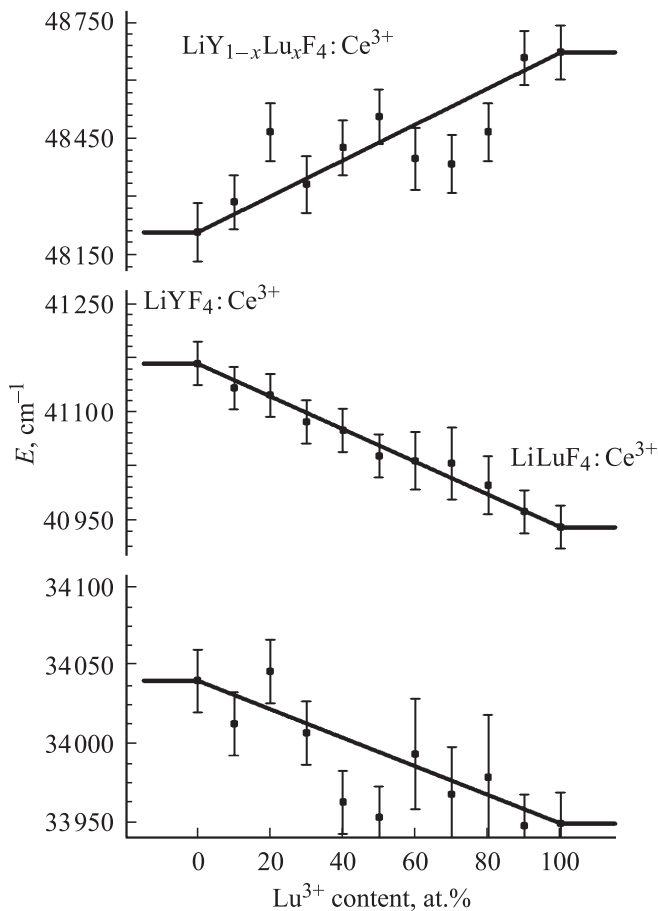


Рис. 4. Положения полос поглощения ионов Ce^{3+} в запрещенной зоне кристаллов ряда $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$.

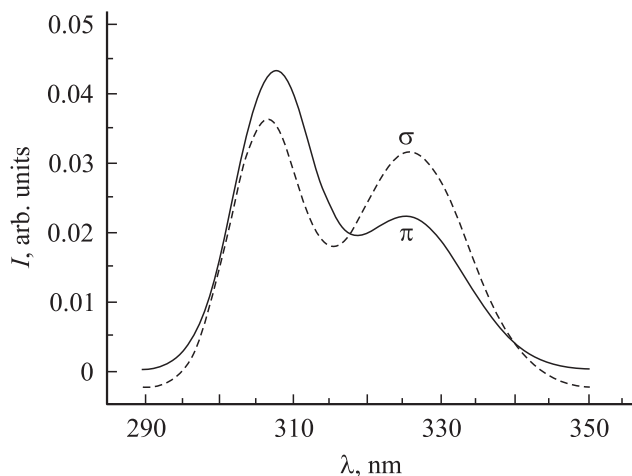


Рис. 5. Спектр межконфигурационной $5d-4f$ -люминесценции ионов Ce^{3+} в кристалле $\text{LiY}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{F}_4$ для двух поляризаций σ и π .

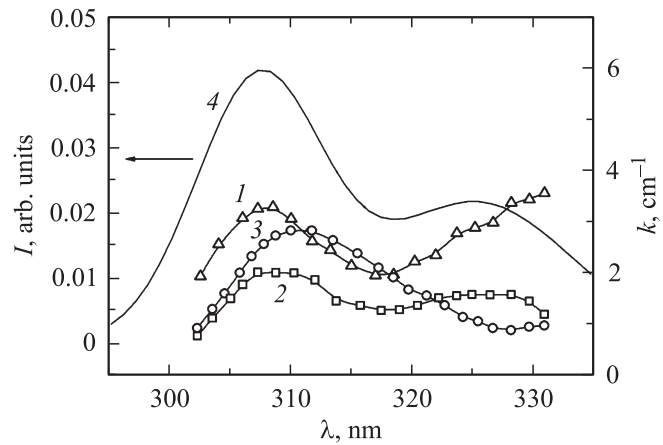


Рис. 6. Спектры поглощения $k(\lambda)$, обусловленные центрами окраски в различных кристаллах. 1 — LiLuF_4 , 2 — $\text{LiY}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{F}_4$, 3 — LiYF_4 . 4 — спектр люминесценции $I(\lambda)$ кристалла $\text{LiY}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ (π -поляризация).

как полоса с максимумом в области 245 nm обусловлена переходом на штарковскую компоненту, принадлежащую терму ${}^2D_{5/2}$.

Типичные спектры люминесценции ионов Ce^{3+} в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита представляют собой две широкие полосы, соответствующие переходам ионов Ce^{3+} из нижнего возбужденного $5d$ -состояния на два состояния $4f$ -конфигурации: ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ (рис. 5).

Положение пиков люминесценции образцов твердых растворов $\text{LiF}-\text{YF}_3-\text{LuF}_3:\text{Ce}^{3+}$ монотонно смещается в длинноволновую область с увеличением содержания ионов Lu^{3+} (рис. 6). При этом стоксов сдвиг также монотонно возрастает от 1470 cm^{-1} для $\text{LiYF}_4:\text{Ce}$ до 1560 cm^{-1} для $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}$.

5. Обсуждение

Наблюдаемые отличия в положениях полос в спектрах люминесценции и поглощения при изменении химического состава твердых растворов ряда $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ оказываются незначительными по сравнению с ширинами спектральных полос. Наблюдаемое в спектрах поглощения смещение полос не превышало 460 cm^{-1} . Тем не менее с изменением концентрации ионов Lu^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$ удается лучше согласовать спектр поглощения ионов Ce^{3+} с длинами волн излучения серийных лазеров, которые могут быть использованы в качестве источников накачки.

Однако главное преимущество твердых растворов состава $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ заключается в изменении спектральных характеристик индуцируемых излучением накачки центров окраски. Из рис. 6 видно, что вариация химического состава твердых растворов $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ приводит к взаимному смещению полос $5d-4f$ -люминесценции ионов Ce^{3+} и полос

поглощения центров окраски. Кроме того, при возрастании концентрации ионов Lu^{3+} в этих соединениях интенсивность полос центров окраски уменьшается. За счет этих двух факторов удается уменьшить потери в области частот вынужденного излучения на $5d-4f$ -переходах ионов Ce^{3+} в этих кристаллах и реализовать более широкую полосу усиления УФ-излучения [7].

Таким образом, изменение химического состава кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ открывает возможность направленного изменения как спектрально-кинетических характеристик примесных ионов, так и параметров наведенных излучением накачки потерь и улучшения энергетических и спектральных характеристик лазеров на их основе.

Список литературы

- [1] M.A. Dubinskii, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, A.K. Naumov, V.V. Semashko. 4th Int. Conf. on laser applications in life sciences. Abstr. Jyvaskyla, Finland (1992), P. 194.
- [2] V.V. Semashko, M.A. Dubinskii, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, A.K. Naumov, A.S. Nizamutdinov, M.S. Zhuchkov. Proc. SPIE **4766-17**, 119 (2001).
- [3] J.W.M. Verweij, C. Pedrini, D. Bouttet, C. Dujardin, H. Loutesse, B. Moine. Opt. Mat. **4**, 575 (1995).
- [4] I.M. Ranieri, S.P. Morato, L.C. Courrol, H.M. Shihomatsu, A.H.A. Bressiani, N.M.P. Moraes. J. Cryst. Growth **209**, 906 (2000).
- [5] Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. Металлургия, М. (1977). 248 с.
- [6] А.С. Низамутдинов, М.А. Марисов, В.В. Семашко, А.К. Наумов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кorableva. ФТТ **47**, 1406 (2005).
- [7] A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S. L. Korableva, R. Yu. Abdulsabirov, A.N. Polivin, M.A. Marisov. J. Lumin. **127**, 71 (2007).
- [8] N.Yu. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupa, V.N. Makhov, E. Negodin, J.Y. Gesland. J. Lumin. **110**, 135 (2004).
- [9] А.А. Каплянский, В.Н. Медведев, П.П. Феофилов. Опт. и спектр. **14**, 664 (1963).