

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

**ВУФ-спектроскопия кристаллов  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ , активированных ионом  $\text{Ce}^{3+}$** Г. М. Шапочкин<sup>1а</sup>, В. В. Михайлин<sup>1</sup>, С. П. Чернов<sup>2</sup>, Д. Н. Каримов<sup>3</sup>

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, <sup>1</sup> кафедра оптики и спектроскопии; <sup>2</sup> кафедра квантовой электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. <sup>3</sup> Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН. 119333, Москва, Ленинский пр-т, д. 59. E-mail: <sup>а</sup> shapgrit@yandex.ru*

Исследован коротковолновый спектр пропускания  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ , для которого граница ВУФ пропускания составляет 8 эВ. Для кристаллов  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  изучены спектры поглощения  $4f-5d$ -переходов иона  $\text{Ce}^{3+}$  в области  $4 \div 8$  эВ. При комнатной и гелиевых температурах исследованы спектры люминесценции в УФ и видимой областях спектра, а также кинетика затухания свечения, спектры отражения и возбуждения люминесценции в ВУФ и УФ областях ( $4 \div 20$  эВ).

PACS: 78.40.-q, 78.47.+r, 78.60.-b, 42.70.Hj.

*Ключевые слова:*  $5d-4f$ -люминесценция, трехвалентный ион серия, фторидные кристаллы.

Статья поступила 11.06.2008, подписана в печать 24.09.2008.

**Введение**

Кристаллы  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  представляют интерес в качестве перспективных люминесцентных материалов с точки зрения их возможного применения в качестве активных сред твердотельных лазеров [1]. Помимо этого широкозонные фторидные матрицы могут быть использованы в качестве сцинтилляторов, так как активирование ионами  $\text{Ce}^{3+}$  обеспечивает эффективную и быструю люминесценцию.

**Техника и методика эксперимента**

Эксперименты выполнены на образцах, полученных в институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН. Монокристаллы чистой матрицы  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  и с примесями  $\text{Ce}^{3+}$   $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 0.5, 2, 5, 20$  мол.%) выращивали по методу Бриджмена в графитовом тепловом узле, в активной фторирующей атмосфере. Данные кристаллы представляют собой хаотичный твердый раствор кубической симметрии ( $f m \bar{3} m$ ) со структурой флюорита, в котором катионы с разными зарядами ( $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) занимают одинаковые позиции в узлах кристаллической решетки. Неоднородность структуры твердого раствора может приводить к уширению экспериментальных линий. В качестве исходных реактивов использовались высокочистые порошки  $\text{NaF}$ ,  $\text{LuF}_3$ , которые предварительно прокаливались в вакууме ( $\sim 10^{-2}$  Па) и проплавились во фторирующей атмосфере для глубокой очистки от кислородсодержащих примесей. В качестве контейнеров для синтеза применялись многоячейные графитовые тигли. Использовали следующие ростовые параметры: температурный градиент в зоне роста  $\sim 80$  К/см, скорость опускания тигля  $3-10$  мм/ч, скорость охлаждения кристаллов  $200$  К/ч. По разработанной методике, описанной в [2], были получены кристаллы оптического качества диаметром  $6-12$  мм и длиной  $30-85$  мм, не имеющие ячеистой субструктуры и не содержащие включений, рассеивающих свет. В настоящей работе были изучены кристаллы  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  с концентрацией церия  $C_{\text{Ce}^{3+}} = 0.05, 2, 5$  и  $20$  мол.%. Плотность ионов  $\text{Lu}^{3+}$  в кристалле

$\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  составляет  $1.45 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Измерения спектров пропускания проводились на образцах, имеющих плоскопараллельную шлифованную поверхность, толщиной  $0.5 \div 1$  мм и диаметром  $10$  мм. Измерения спектров люминесценции, возбуждения люминесценции, кинетик затухания и отражения проводились как от полированной поверхности, так и от поверхности скола криволинейной формы. Кристаллографические оси кристаллов не были специально ориентированы к вектору поляризации синхротронного излучения.

Эксперименты по измерению спектров отражения, возбуждения люминесценции, свечения и кинетики затухания свечения кристаллов  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ,  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 2, 5, 20$  мол.%) были проведены на установке SUPERLUMI (HASYLAB, Hamburg, Germany) [3]. Исследуемые образцы облучались импульсами синхротронного излучения накопителя DORIS в диапазоне  $60-320$  нм, при температурах  $10$  и  $300$  К. Спектральное разрешение первичного монохроматора менее  $0.4$  нм. Спектры люминесценции в УФ и видимом диапазоне спектра регистрировались с помощью вторичного монохроматора-спектрографа SpectraPro-308 (Acton research Corporation) оптической схемы Czerny-Turner, оборудованного CCD детектором (Princeton Instruments, Inc.), охлаждаемым жидким азотом. Спектральное разрешение регистрирующего монохроматора с решеткой  $300$  шт./мм порядка  $1$  нм. Спектры люминесценции не были отнормированы на спектральную чувствительность регистрирующей системы. Спектры возбуждения и кинетики затухания люминесценции регистрировались с помощью ФЭУ Hamamatsu R6358P.

Спектры пропускания кристаллов  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ,  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 0.05, 2, 5, 20$  мол.%) в области  $120-300$  нм были измерены с помощью вакуумного монохроматора ВМР-2 (обратная линейная дисперсия  $1.66$  нм/мм) с решеткой  $600$  шт./мм при комнатной температуре. В качестве источника излучения использовалась водородная лампа лабораторного изготовления с окном из  $\text{MgF}_2$ . Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с полированными поверхностями толщиной  $0.5 \div 1$  мм, вырезанные из центральной по длине части монокристаллов  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ .

**Экспериментальные результаты и обсуждение**

Спектр поглощения  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 0.05$  мол.%) представлен на рис. 1. Наблюдается вся  $5d$ -конфигурация иона  $\text{Ce}^{3+}$ . По сравнению со свободным ионом  $\text{Ce}^{3+}$  [4] положение первого максимума  $5d$ -конфигурации в матрице  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  понижено на  $14700\text{ см}^{-1}$ .

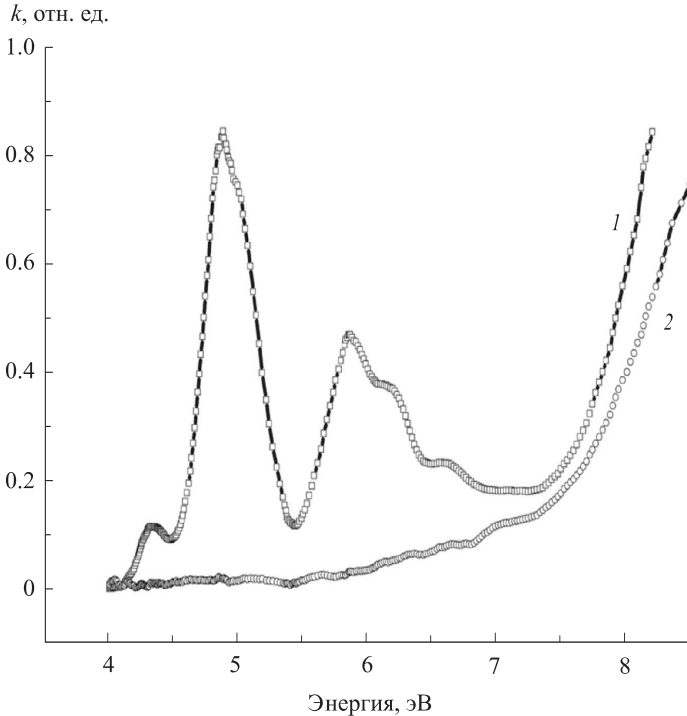


Рис. 1. Спектр поглощения  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 0.05$  мол.%) (кривая 1) и матрицы  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  (кривая 2) в УФ и ВУФ областях спектра

Для экспериментально наблюдаемых  $4f-5d$ -полос были рассчитаны силы осцилляторов переходов по формуле

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho \bar{\lambda}^2} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int k(\lambda) d\lambda,$$

где  $m$  — масса электрона,  $e$  — заряд электрона,  $c$  — скорость света в вакууме,  $n$  — показатель преломления,  $\bar{\lambda}$  — средняя длина волны перехода,  $\rho$  — концентрация  $\text{Ce}^{3+}$ . Значения сил осцилляторов приведены в таблице. Интегрирование проводилось по всей полосе поглощения.

**Положения максимумов  $4f-5d$ -полос поглощения  $\nu_{\text{max}}$  и значения сил осцилляторов переходов для иона редкоземельного элемента (РЗЭ)  $\text{Ce}^{3+}$  в матрице  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 0.05$  мол.%)**

РЗЭ	$\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	
	$\nu_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	$f \times 10^{-2}$
$\text{Ce}^{3+}$	35 000	0.064
	39 525	0.874
	47 260	0.760
	53 190	

На рис. 2 представлен спектр возбуждения люминесценции линии 330 нм и отражения  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$

( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 2$  мол.%), измеренный при гелиевой температуре в диапазоне 4–18 эВ от плоскопараллельной полированной поверхности образца.

Увеличение коэффициента отражения в области 8 эВ соответствует концу зоны прозрачности кристалла и началу зоны фундаментального поглощения. Первый интенсивный пик отражения расположен при 10.8 эВ. Он имеет дублетную структуру с малоинтенсивным пиком на 10.3 эВ, которому соответствуют провалы в спектрах возбуждения. Данная структура прослеживается на всех спектрах отражения и возбуждения люминесценции. Провал в спектрах возбуждения на 10.3 эВ смещается в низкоэнергетическую область при повышении температуры, о чем свидетельствуют измерения, проведенные при комнатной и гелиевой температурах для всех образцов. Можно предположить, что пик 10.3 эВ является экситонным. В работе [6] показано, что начало поглощения ионов  $\text{Lu}^{3+}$  начинается с энергий превышающих 10.1 эВ ( $81000\text{ см}^{-1}$ ), а не с в 8 эВ ( $64000\text{ см}^{-1}$ ), как предполагалось в [7]. В нашем случае разрешить тонкую структуру в спектрах возбуждения  $4f-5d$ -люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в области  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ -поглощения ионов  $\text{Lu}^{3+}$  (10 ÷ 11 эВ) не удалось. Начало поглощения матрицей может быть вызвано как межконфигурационными  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ -переходами ионов  $\text{Lu}^{3+}$ , так и созданием  $F-2p$ -экситона. По данным оптических измерений, которые показали, что граница прозрачности кристалла  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  составляет 130 нм и то, что в спектре отражения наблюдается резкий рост после экситонного пика, есть возможность оценить ширину запрещенной зоны  $E_g$  соединения  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  в 10.5 эВ ( $84700\text{ см}^{-1}$ ). Пик медленной компоненты спектра возбуждения в районе 8.3 эВ может проявляться из-за наличия дефектов в кристалле, в частности это может быть связано с наличием кислорода.

Спектры люминесценции кристаллов имеют гауссову форму. Собственное свечение  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  медленное, длительность более 1 мкс. При гелиевой температуре наблюдается широкополосное слабое свечение с максимумами в области 3.7 и 4.1 эВ, с повышением температуры до комнатной, происходит ослабление выхода люминесценции более чем на порядок.

Люминесценция исследуемой серии  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 2, 5, 20$  мол.%) при 300 К представлена на рис. 3. На графике видны широкие полосы свечения  $\text{Ce}^{3+}$  на 315 и 330 нм, природой которых являются переходы с нижних  $5d$ -уровней в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$  уровни основной конфигурации. Разность энергий между линиями 315 и 330 нм соответствует величине спин-орбитального расщепления (порядка  $2000\text{ см}^{-1}$ ) основного  ${}^2F_{5/2,7/2}$ -состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$ . С повышением концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  от 2 до 5% происходит возрастание выхода люминесценции длинноволновой компоненты и перераспределение интенсивности между линиями дублета в пользу длинноволновой компоненты. При повышении концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  от 5 до 20% происходит общий спад выхода люминесценции с доминированием длинноволновой компоненты, при этом происходит общее смещение максимумов в длинноволновую область спектра. У  $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$  ( $C_{\text{Ce}^{3+}} = 20$  мол.%) наблюдается концентрационное тушение с практически полным исчезновением коротковолновой компоненты дублета.

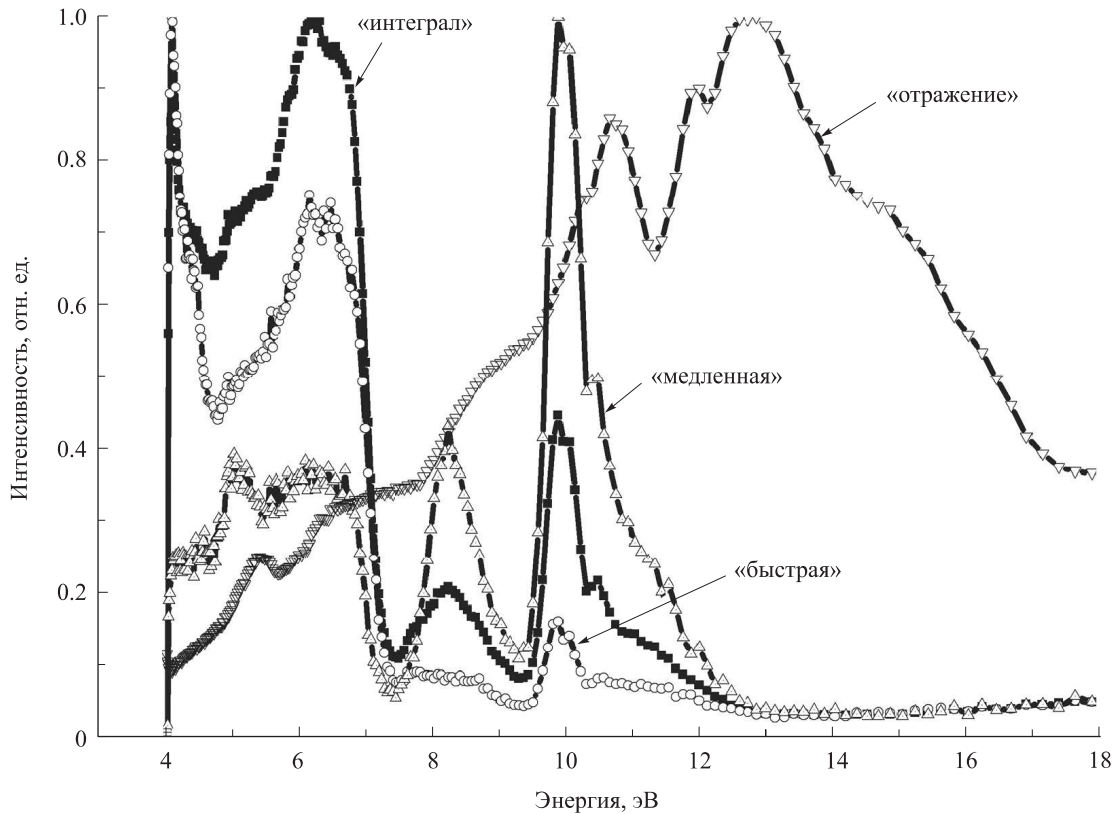


Рис. 2. Спектры возбуждения и отражения с временным разрешением  $4f-5d$ -люминесценции иона  $Ce^{3+}$  в кристалле  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$  ( $C_{Ce^{3+}} = 2$  мол.%) при  $T = 10$  К. Ширина временных ворот и задержка относительно возбуждающего импульса синхротронного излучения составляли 10 и 2 нс для регистрации «быстрой» компоненты и 40 и 130 нс для регистрации «медленной» компоненты

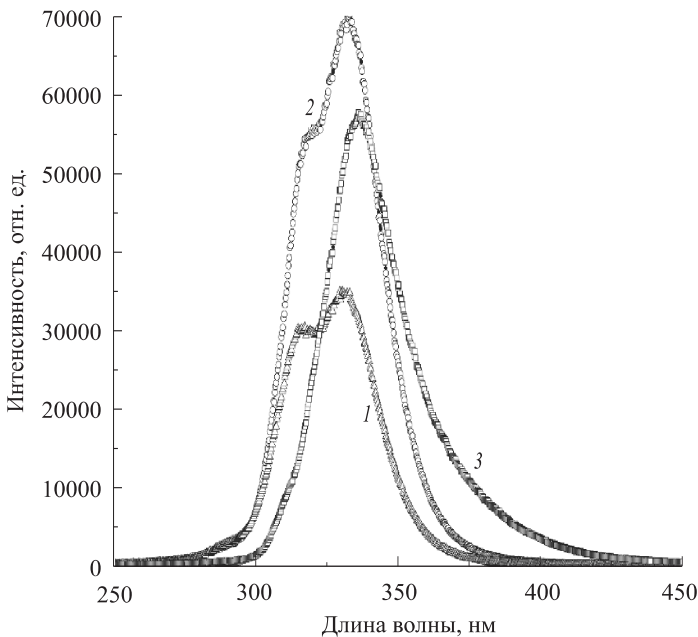


Рис. 3. Спектры свечения для  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$  ( $C_{Ce^{3+}} = 2$  мол.% — кривая 1, 5 мол.% — кривая 2, 20 мол.% — кривая 3),  $h\nu_{ex} = 6.7$  эВ,  $T = 300$  К

При понижении температуры от комнатной до гелиевой в спектрах свечения также происходит перераспределение интенсивности свечения между полосами дублета с преобладанием длинноволновой компоненты 330 нм. При 10 К  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$  ( $C_{Ce^{3+}} = 20$  мол.%)

светит более интенсивно, чем образцы с концентрацией  $Ce^{3+}$  2 и 5 мол.%. Положения максимумов  $4f-5d$ -полос поглощения  $\nu_{max}$  и значения сил осцилляторов переходов для  $Ce^{3+}$  приведены в таблице.

Кинетика затухания  $4f-5d$ -переходов иона  $Ce^{3+}$  представлена на рис. 4. Кинетика имеет экспоненциальную форму, и время затухания  $4f-5d$ -люминесценции составляет примерно 25 нс. Поведение кинетики при  $h\nu_{ex} = 4.1$  эВ говорит о прямом возбуждении центров  $Ce^{3+}$  в области до 6 эВ. При энергиях выше 7 эВ возбуждение центров  $Ce^{3+}$  начинает происходить через собственные дефекты матрицы, которые передают возбуждение на  $Ce^{3+}$ , о чем свидетельствует вид кинетики при  $h\nu_{ex} = 6.9$  эВ с разгоранием.

Дальнейшее увеличение энергии возбуждения и вид кинетики при энергиях  $h\nu_{ex} = 8.3$  и  $h\nu_{ex} = 9.9$  эВ указывают, что передача энергии на  $Ce^{3+}$  через кристаллическую матрицу крайне неэффективна.

### Выводы

В работе исследованы спектральные характеристики в коротковолновой области спектра кристаллов  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}$  с концентрацией церия  $C_{Ce^{3+}} = 0.05, 2.5$  и 20 мол.%. Кристаллы  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$  можно считать перспективными материалами для применения в оптике УФ и ВУФ диапазонов спектра. Данные кристаллы могут быть использованы при изготовлении фильтров, окон, люминофоров с редкоземельными активаторами, активных сред лазеров в коротковолновом диапазоне спектра.

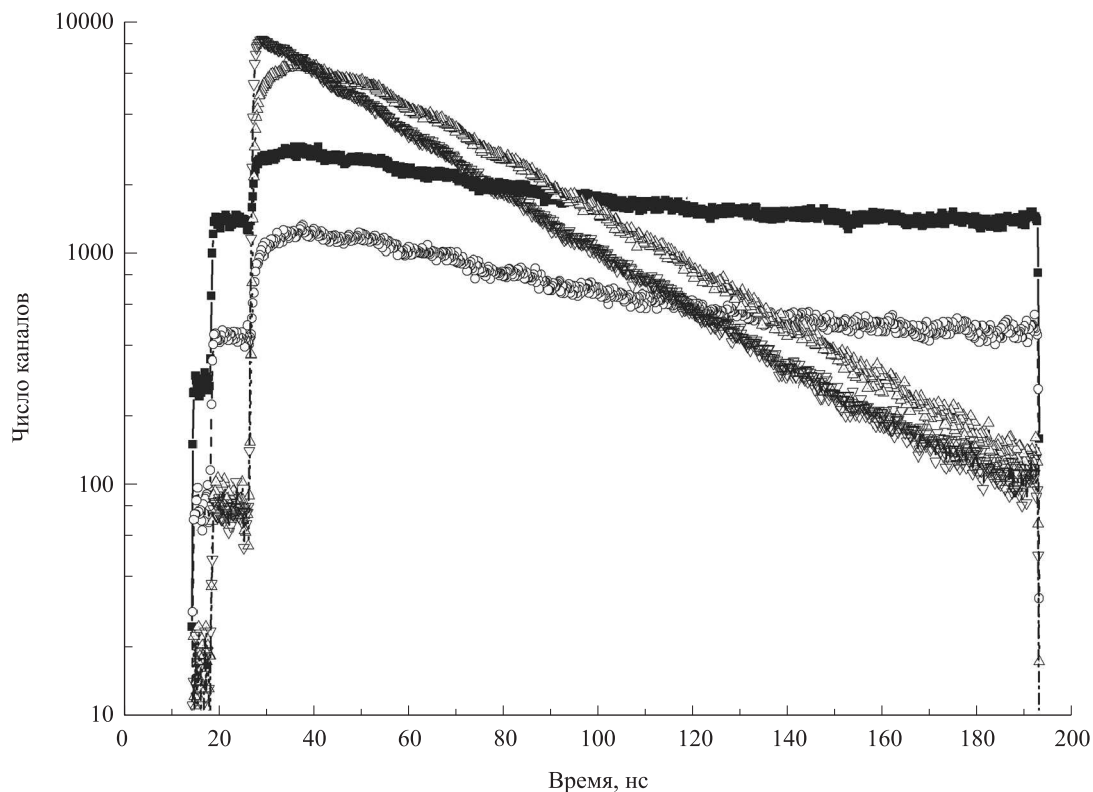


Рис. 4. Спектры затухания  $4f-5d$  свечения  $Ce^{3+}$  в  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$  ( $C_{Ce^{3+}} = 2$  мол.%),  $\lambda_{em} = 335$  нм,  $T = 10$  К при  $h\nu_{ex}$ :  $\nabla$  4.1 эВ,  $\Delta$  6.9 эВ,  $\circ$  8.3 эВ и  $\blacksquare$  9.9 эВ

Авторы выражают благодарность проф. Г. Циммереру (Институт экспериментальной физики Гамбургского университета) за предоставленную возможность проводить эксперименты.

Работа выполнена при финансовой поддержке DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (грант 436 RUS 113/437).

#### Список литературы

1. Ehrlich D.J., Moulton P.F., Osgood R.M. Jr. // Opt. Lett. 1979. **4**. P. 184.
2. Blistanov A.A., Chernov S.P., Karimov D.N., Ouvarova T.V. // J. Cryst. Growth. 2002. **237-239**. P. 899.
3. Zimmerer G. // Nucl. Instr. and Meth. A. 1991. **308**. P. 178.
4. Lang R.L. // Can. J. Res. A. 1936. **14**. P. 127.
5. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория спектров ионов переходных металлов. М., 2002.
6. Kirikova N.Yu., Kirm M., Krupa J.C. et al. // J. Luminescence. 2004. **110**, N 3. P. 135.
7. Pedrini C., Kamenskikh I.A., Kirm M. et al. // Radiation Effects and Defects in Solids. 1999. **150**. P. 41.

#### VUV spectroscopy of $Ce^{3+}$ doped $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}$ crystals

G. M. Shapochkin<sup>1a</sup>, V. V. Mikhailin<sup>1</sup>, D. N. Karimov<sup>2</sup>, S. P. Chernov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Optics and Spectroscopy; <sup>2</sup>Department of Quantum Electronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia. <sup>3</sup>A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, Leninskii prospekt 59, Moscow 119333, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>shapgrim@yandex.ru.

Spectroscopic properties of broadband fluoride crystals  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}$  doped with  $Ce^{3+}$  were investigated. The absorption edge for the matrix was found to be about 9.5 eV. In the  $4 \div 8$  eV region of absorption spectra of  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$  are present all  $4f \rightarrow 5d$  transitions of  $Ce^{3+}$  ion. For  $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$  crystals UV/visible emission, reflection, and time-resolved VUV/UV excitation spectra were recorded at liquid helium and room temperatures.

PACS: 78.40.-q, 78.47.+p, 78.60.-b, 42.70.Hj.

Keywords:  $5d-4f$  luminescence, trivalent cerium, fluoride crystals.

Received 11 June 2008.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2009).

#### Сведения об авторах

1. Шапочкин Григорий Михайлович — аспирант; тел.: 939-31-69, e-mail: shapgrim@yandex.ru.
2. Михайлин Виталий Васильевич — д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой; тел.: 939-31-69, e-mail: mikh@opts.msu.ru.
3. Чернов Сергей Петрович — к.ф.-м.н., ст. научн. сотр.; тел.: 939-31-69.
4. Каримов Денис Нуриманович — к.ф.-м.н., ст. научн. сотр.; тел.: 330-78-74, e-mail: karimov\_d@rambler.ru.