

МАРИСОВ М. А., НИЗАМУТДИНОВ А. С., СЕМАШКО В. В., ШАВЕЛЬЕВ А. А.
СПЕКТРОСКОПИЯ АКТИВНОЙ СРЕДЫ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ
ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА $\text{LiCa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$

Аннотация. Целью работы является выращивание и исследование фторидных кристаллов со структурой кольквириита $\text{LiCa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_6$. Доказано, что синтезированные кристаллы являются однофазными монокристаллами. Показано, что за счет изменения химического состава удается смещать распределение примесных центров в сторону увеличения концентрации одного из них. Установлено, что коэффициент распределения ионов Ce^{3+} в $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ больше, чем в кристалле $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$.

Ключевые слова: фторидные кристаллы, спектроскопия, лазерные материалы, метод Бриджмена-Стокбаргера, твердые растворы.

MARISOV M. A, NIZAMUTDINOV A. S, SEMASHKO V. V, SHAVELEV A. A.
SPECTROSCOPY OF UV ACTIVE MEDIUM $\text{LiCa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$

Abstract. The aim of this work is growing of new materials based on fluoride crystals with the colquiriite structure $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6$, as well as studying of their phase composition. The experiments demonstrate that for a series of crystals $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6$ distribution of reflections observed corresponds to the colquiriite structure, and the dependence of the lattice constant in the transition from LiCaAlF_6 crystal to LiSrAlF_6 crystal is linear. Also it was found that the absorption coefficient in mixed samples is much larger than in the unmixed ones.

Keywords: fluoride crystals, spectroscopy, laser materials, Bridgman-Stockbarger method, solid solutions.

Фторидные кристаллы со структурой кольквириита LiCaAlF_6 , активированные редкоземельными ионами, являются эффективными активными средами твердотельных лазеров [1]. Значительное неоднородное колебательное уширение рабочих лазерных переходов этих ионов обуславливает широкую полосу перестройки лазерной генерации, а также возможность генерации импульсов ультракороткой длительности [2].

Основным недостатком данных соединений является низкая изоморфная емкость кристаллической решетки по отношению к редкоземельным ионам (Ce, Pr), что обуславливает низкую концентрацию примеси, либо высокое количество дефектов при попытках получить высококонцентрированные образцы [3]. При этом известно, что, варьируя химический состав соединения, а именно набор катионов кристаллической решетки, можно добиться повышения оптического качества кристалла за счет повышения изоморфной емкости твердого раствора, либо за счет повышения фотохимической

стабильности [4]. Ранее, в Казанском государственном университете, на примере LiYLuF_6 , было установлено улучшение качества кристаллов при переходе к смешанной структуре.

Целью настоящей работы является рост кристаллов со структурой кольквириита состава LiMeAlF_6 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$), в том числе их твердых растворов методом Бриджмена-Стокбаргера, а также исследование их фазового состава и спектрально-кинетических характеристик ионов Ce^{3+} в них методами оптической спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Методика выращивания. Образцы и техника эксперимента. Исследуемые соединения накладывают определенные условия на процесс роста кристаллов. Так как состав является многокомпонентным, то необходимо выполнить тщательное перемешивание порошка перед тем, как поместить его в тигель. В процессе роста градиент температуры должен быть подобран так, чтобы при переходе к холодной зоне кристалл затравлялся от уже выращенного, а не от случайных центров кристаллизации, таким образом, зона роста должна быть тонкой. Хорошим градиентом температуры можно считать $50\text{ }^\circ\text{C}$ на 1 см . Сложностью выращивания является то, что алюминий является летучим веществом. Поэтому нельзя допускать перегрев, так как в компоненты входит фторид алюминия, который в свою очередь является соединением с высоким давлением насыщенных паров. При атмосферном давлении он не существует в жидком состоянии, соответственно перегрев приведет к его возгонке и к обеднению расплава этим компонентом. Также при установке температуры, берем значение с избытком (примерно $20\text{ }^\circ\text{C}$), чтобы гарантировать плавление вещества.

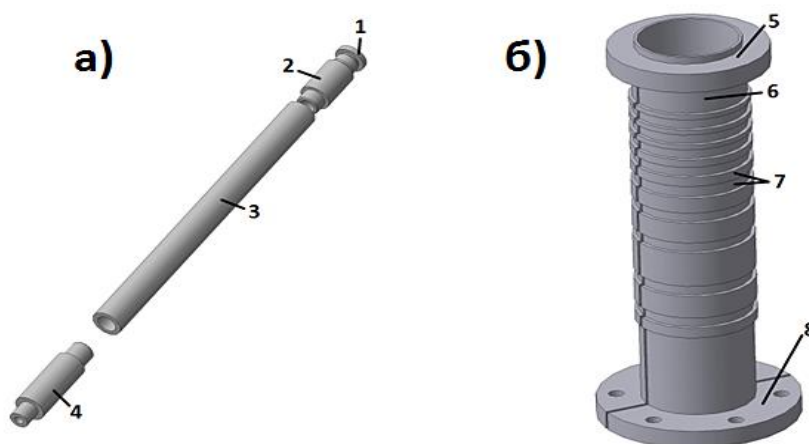


Рис. 1. Тигель (а) и нагреватель (б) ростовой установки.

а) Тигель состоит из: 1) крышка, 2) контейнер для загрузки тефлона, 3) контейнер для загрузки шихты, 4) ножка.

б) конструкция резистивного нагревателя: 5) площадка для экрана, 6) нагреватель, 7) стенка с переменной толщиной для обеспечения необходимого температурного поля, 8) площадка контакта с тоководом.

Шток с тиглем также принимают участие в формировании температурного градиента и зоны роста ростовой установки. Толщина стенки тигля должна быть минимальной, чтобы как можно меньше искажать температурное поле, создаваемое нагревателем. В то же время толщина стенки должна быть такой, чтобы конструкция тигля была достаточно прочной. Как показала практика, толщина стенок тигля должна иметь величину порядка 2-3 мм.

Описанным особенностям удовлетворяет метод роста кристаллов Бриджмена-Стокбаргера в тиглях закрытого типа. Данный метод заключается в том, что через печь, имеющую неравномерное распределение температуры по длине, протягивается тигель с расплавом. Кристаллизация осуществлялась в условиях постоянного градиента температурного поля. Режим был реализован при помощи вертикального перемещения тигеля с расплавом из высокотемпературной области в низкотемпературную. В результате этого на дне конусообразного тигля начинается кристаллизация и после вырастает один монокристалл, имеющий форму були. Одним из основных требований является стабильность поддержания температурного поля в рабочем объеме установки.

Описанным методом были выращены кристаллы $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат. %) и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат.%), из которых были подготовлены образцы: порошкообразные для исследований фазового состава, а также плоско-параллельные пластинки с полированными окнами для исследования спектрально-кинетических характеристик. Оптическая ось образцов находилась в плоскости окон для возможности регистрации поляризованных спектров поглощения и люминесценции.

Фазовый состав кристаллизованных образцов был исследован с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением 4-й гармоникой импульсного лазера YAG:Nd с длиной волны 266 нм. Длительность импульса составляла 10 нс, что меньше характерного для ионов Ce^{3+} времени жизни возбужденного 5d-состояния. Система регистрации включала в себя монохроматор МДР-23 с фотоэлектронным умножителем в качестве фотодатчика и компьютера, который управлял разверткой монохроматора, а также в котором сохранялись значения фототока ФЭУ в зависимости от развертки монохроматора. Образец освещался излучением возбуждения со стороны щели монохроматора, чтобы избежать искажения спектров люминесценции за счет эффекта перепоглощения. Спектры поглощения были зарегистрированы с использованием лампы ДВС-25 в качестве осветителя и портативного спектрометра StellarNet в качестве регистратора. Все исследования проводились при комнатной температуре.

Данные дифрактометрии. Из-за низкой изоморфной емкости кристаллов по отношению к редкоземельным ионам Ce^{3+} при выращивании методом Бриджмена-Стокбаргера, возникает значительный градиент концентрации примесей вдоль направления кристаллизации. Так как значительный градиент концентрации примесей может отразиться на фазовом составе кристаллизации образца, то образцы были исследованы в нескольких областях були вдоль направления роста. Сравнение табличных данных с данными эксперимента дифрактометрии приведено на рисунке 2.

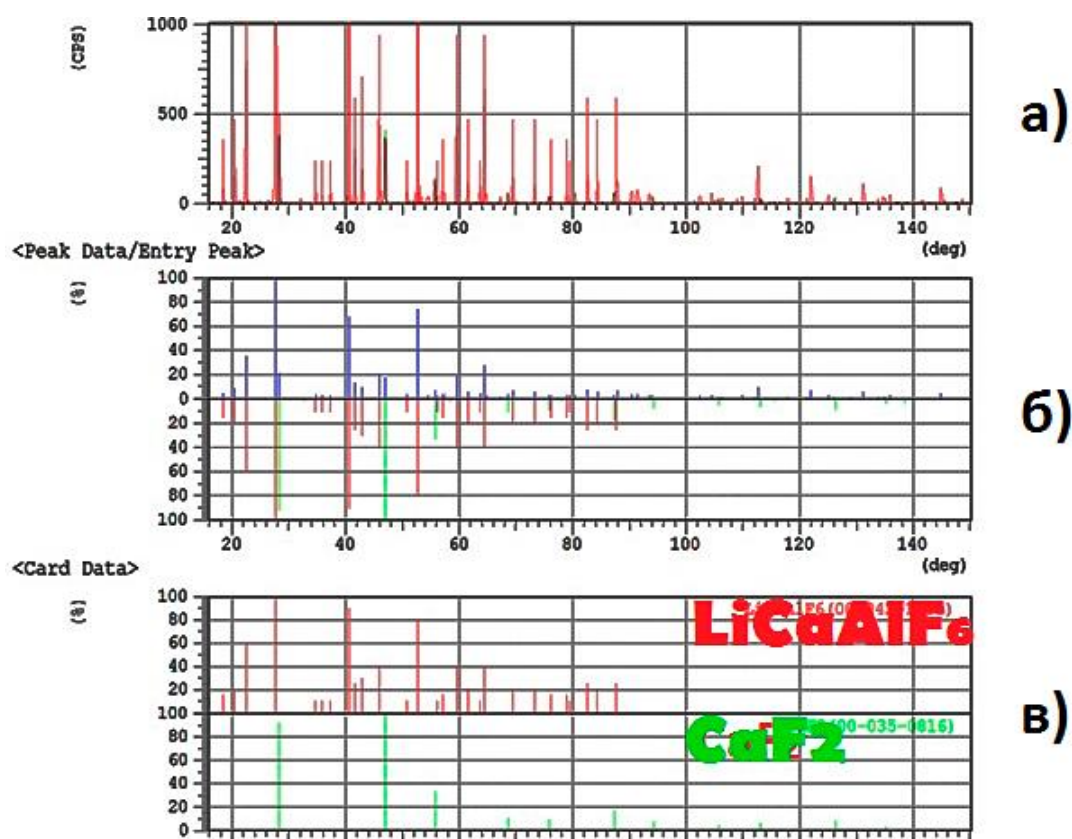


Рис. 2. Сравнение табличных данных с полученными результатами, исследуя область шапки несмешанного образца. А) Данные эксперимента, Б) Сравнение данных, В) Табличные данные

Результаты исследований. Были выращены кристаллы $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат. %) и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат.%), из которых были подготовлены образцы: порошкообразные для исследований фазового состава, а также плоско-параллельные пластинки с полированными окнами для исследования спектрально-кинетических характеристик. Оптическая ось образцов находилась в плоскости окон для возможности регистрации поляризованных спектров поглощения и люминесценции.

Была произведена оценка качества образцов. Для этого были записаны спектры люминесценции на разных длинах волн возбуждения при 77К и 300К (рисунок 3). Зарегистрированные полосы соответствуют трем различным примесным центрам ионов Ce^{3+} в кристаллах со структурой кольквириита [5]. Это подтверждается данными исследований затухания люминесценции ионов Ce^{3+} .

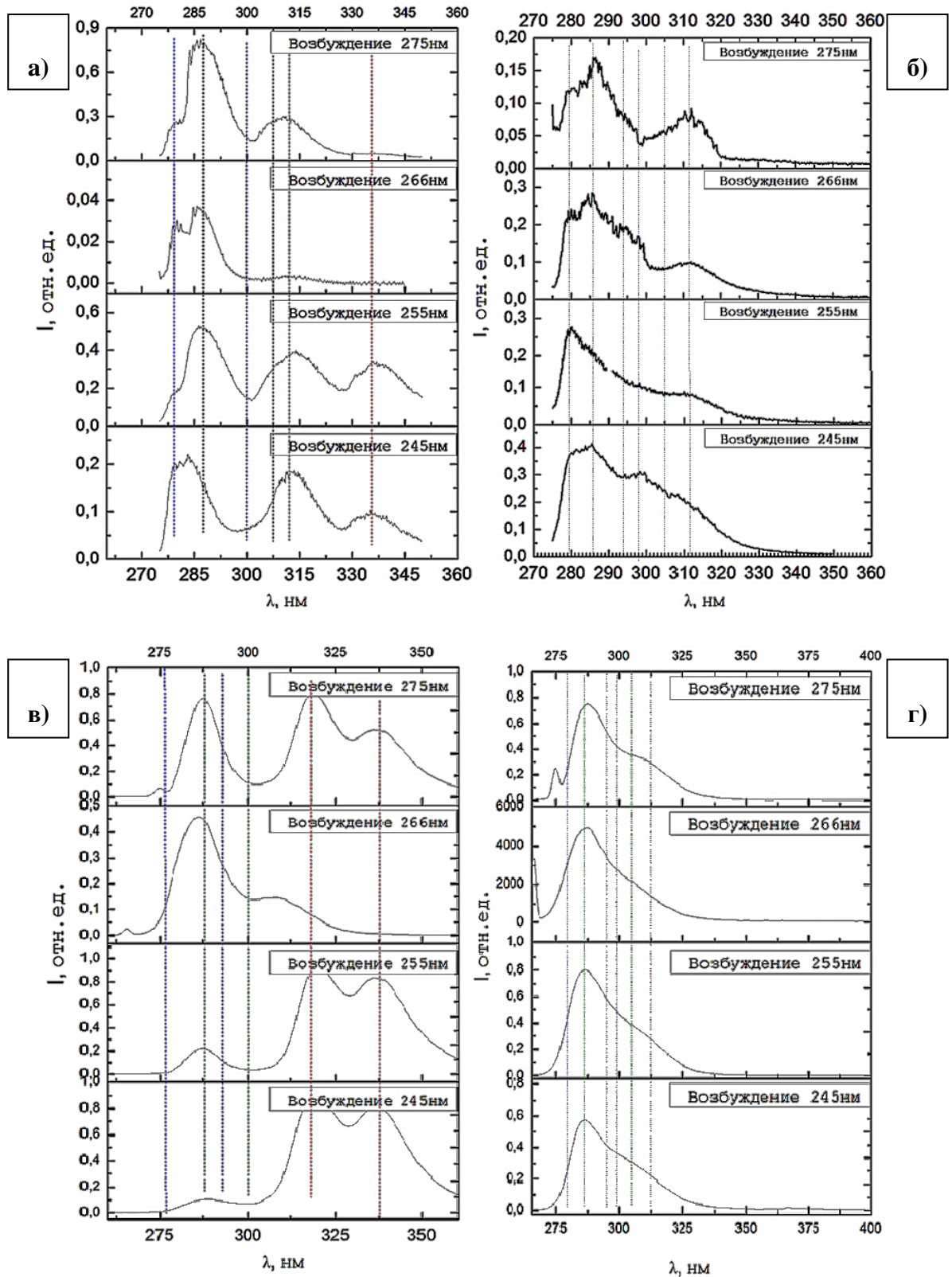


Рис. 3. Спектры люминесценции кристаллов, зарегистрированные на разных длинах волн возбуждения при разных температурах: а) $\text{LiCaF}_6:\text{Ce}^{3+}$ при температуре азота; б) $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ при температуре азота; в) $\text{LiCaF}_6:\text{Ce}^{3+}$ при комнатной температуре; г) $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ при комнатной температуре. Линиями обозначены ориентировочные положения максимумов, соответствующих переходам различных типов центров.

Мы наблюдаем спектры люминесценции $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$, которые являются суперпозицией 3-х типов центров. При возбуждении края полосы поглощения происходит увеличение интенсивности люминесценции 3-го типа центров. Видно, что для смешанного образца относительная интенсивность люминесценции 3-го типа центров меньше.

На рисунке 4 показаны кинетические характеристики образцов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$, записанных при разных температурах, с разными длинами волн возбуждения.

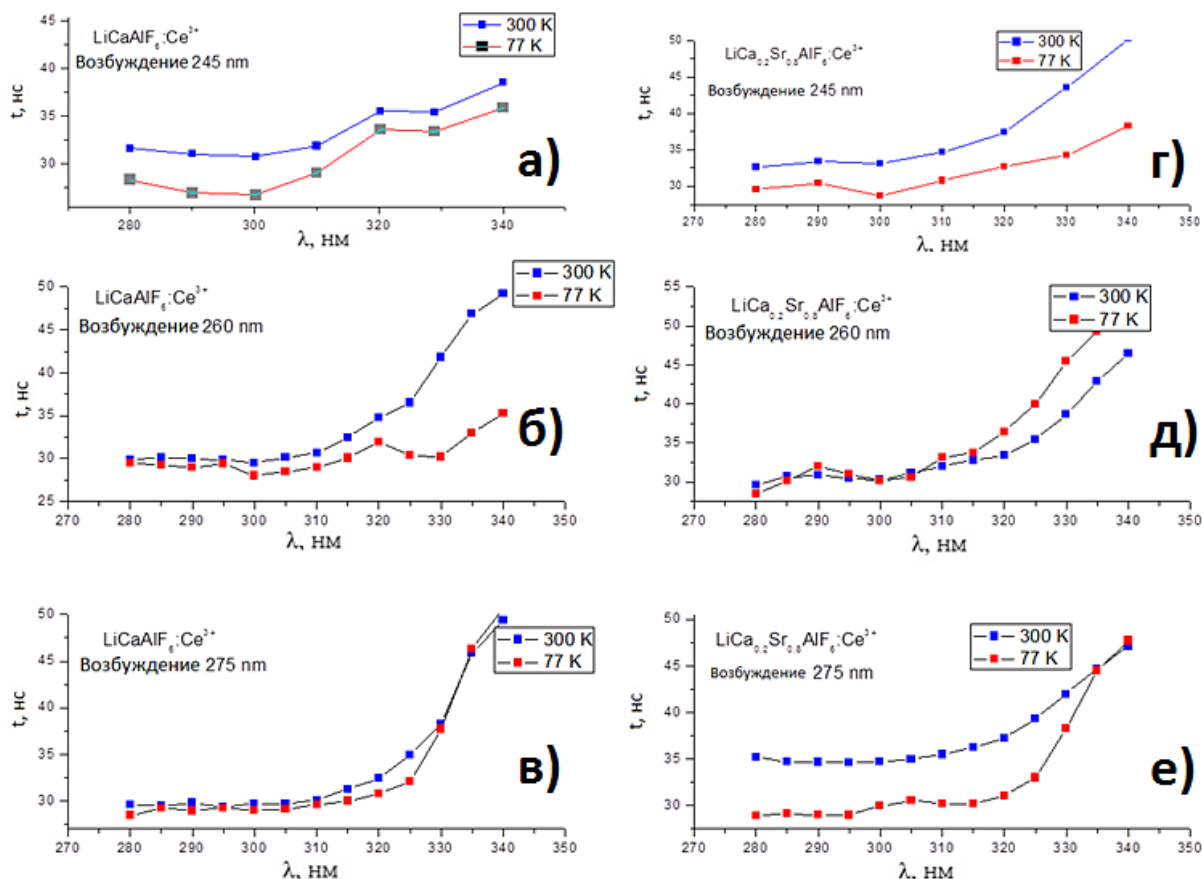


Рис. 4. Радиационные времена жизни смешанных и несмешанных образцов, полученные при 300К и 77К при разных длинах волн возбуждения. $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$: а) 245нм, б) 260нм, в) 275нм, $\text{LiSrCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$: г) 245нм, д) 260нм, е) 275нм.

Также получены зависимости постоянной решетки для исследуемых образцов, полученные из анализа данных дифрактометрии (рисунок 5), данные для кристалла LiSrAlF_6 использовались из работы [6].

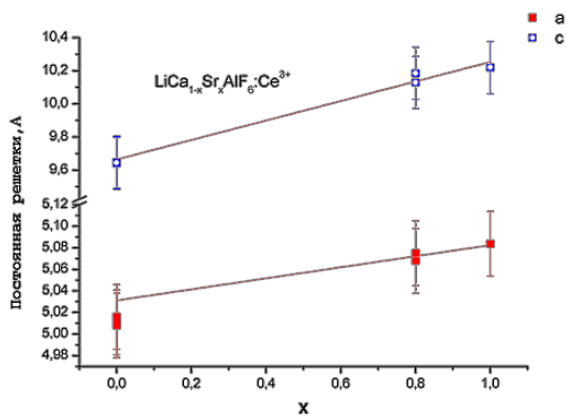


Рис. 5. Зависимость постоянной решетки от содержания SrF_2 при переходе от кристалла LiCaAlF_6 к кристаллу LiSrAlF_6 .

Зависимость постоянной решетки от содержания SrF_2 при переходе от кристалла LiCaAlF_6 к кристаллу LiSrAlF_6 является линейной и подчиняется правилу Вегарда для твердых растворов. Эти факты свидетельствуют о том, что синтезированные образцы являются однофазными монокристаллами.

Для кристалла $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ обнаружены примесные центры с полосами люминесценции в области 280-330 нм и 310 нм – 340 нм с люминесцентными временами жизни 30 ± 4 нс и 50 ± 5 нс, соответственно. Также наблюдается передача энергии к третьему центру в области длин волн больше 340, так как видно увеличение люминесцентного времени жизни. Для твердого раствора $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ увеличение люминесцентного времени жизни начинается в области больших длин волн, что свидетельствует о меньшей вероятности передачи энергии ко второму центру, что в свою очередь, возможно, повысит КПД лазерной генерации в диапазоне длин волн 280 – 330 нм.

На рисунке 6 показаны спектры поглощения кристаллов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$. Видно, что коэффициент поглощения в твердых растворах $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ больше чем в несмешанных $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$.

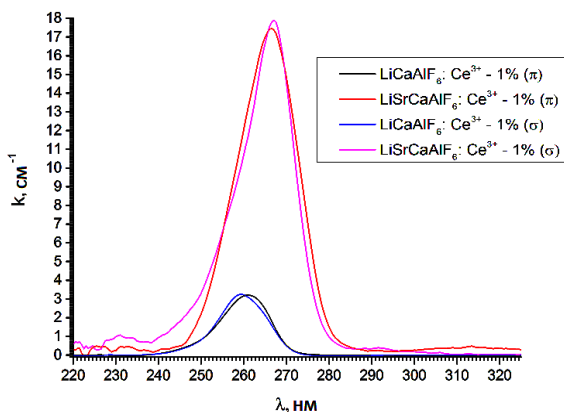


Рис. 6. Спектры поглощения образцов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ при разных поляризациях падающего излучения относительно оптической оси кристалла.

Так как исследование кинетик затухания люминесценции для $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ показало, что для этих двух соединений времена жизни не отличаются. Значит, сечения переходов также одинаковы. Поэтому можно сказать, что коэффициент распределения ионов Ce^{3+} в твердом растворе $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ больше чем в кристалле $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$.

В результате экспериментов были выращены кристаллы твердых растворов состава $\text{LiCa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_6$, активированные ионами Ce^{3+} . Доказано, что синтезированные кристаллы являются однофазными монокристаллами. Показано, что за счет изменения химического состава твердого раствора удается смещать распределение примесных центров в сторону увеличения концентрации одного из них. Установлено, что коэффициент распределения ионов Ce^{3+} в твердом растворе $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ больше чем в кристалле $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$.

Работа выполнена за счет средств субсидий, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dubinskii M. A., Semashko V. V., Naumov A. K. et al // J. Modern Opt. – 1993. – Vol. 40. – pp. 1-5.
2. Sarukura N., Liu Z., Ohtake H., et al // Opt.Lett – 1997. – V. 22. – pp. 994-996.
3. A. S. Nizamutdinov, V. V. Semashko, A. K. Naumov, et al // JETP Let. – 2010. – Vol. 91, № 1. – pp. 21-23.
4. Куркин И. Н., Седов Л. Л., Ягудин Ш. И // ФТТ. – 1991. – № 9. – С. 2779-2780.
5. Semashko et al // Laser Physics – 1995. – Vol. 5 – pp. 69-72.
6. Rupp. B. et al // J. Solid State Chem. – 1993. – № 107 – P. 471.