

О коэффициенте распределения ионов Ce^{3+} в кристаллах твердых растворов состава $\text{LiF} - \text{LuF}_3 - \text{YF}_3$

А. С. Низамутдинов¹⁾, В. В. Семашко, А. К. Наумов, В. Н. Ефимов, С. Л. Кораблева, М. А. Марисов

Физический факультет Казанского государственного университета, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 3 ноября 2009 г.

После переработки 20 ноября 2009 г.

Методами ЭПР и оптической спектроскопии определено оптимальное соотношение количества ионов Y^{3+} и Lu^{3+} в твердых растворах $\text{LiF} - \text{LuF}_3 - \text{YF}_3$, при котором коэффициент распределения (вхождения) ионов Ce^{3+} повышается в 3–5 раз по сравнению с кристаллами LiYF_4 и LiLuF_4 .

Введение. Кристаллы двойных фторидов со структурой шеелита LiYF_4 (LYF) и LiLuF_4 (LLF), активированные ионами Ce^{3+} , являются активными средами лазеров ультрафиолетового диапазона [1–3]. Известно, что коэффициент распределения трехвалентных редкоземельных ионов цериевой подгруппы в этих кристаллах значительно меньше единицы [4]. Попытки сколько-нибудь существенно увеличить концентрацию этих ионов (до 3–5 ат.%) приводят к увеличению количества дефектов кристаллической структуры, ухудшению оптического качества и фотохимической устойчивости активируемых кристаллов к ультрафиолетовому излучению.

В настоящей статье приведены результаты исследований, установивших возможность повышения коэффициента распределения ионов Ce^{3+} в кристаллах с общей формулой $\text{LiF} - \text{LuF}_3 - \text{YF}_3$ путем варьирования их химического состава.

Образцы и методы исследования. В работе исследовались образцы кристаллов LiYF_4 , LiLuF_4 и твердых растворов состава $\text{LiF} - \text{LuF}_3 - \text{YF}_3$, активированных ионами Ce^{3+} , выращенных в Казанском государственном университете.

Ранее было установлено [5], что твердые растворы химического состава $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$, где $x = 0.1 \dots 0.9$, сохраняют структуру шеелита. Кристаллическая решетка относится к тетрагональной сингонии с пространственной группой C_{4h}^6 . При этом ионы Lu^{3+} и Y^{3+} распределены в кристаллической решетке статистически.

Известно, что при активации кристаллов ионами Ce^{3+} в небольших концентрациях (до 3–5 ат.% в исходной шихте), расплав кристаллизуется, но истинное содержание активаторных ионов в кристаллизованной части выращенного материала оказывается в 3–10 раз меньше, чем исходное количество реагента

CeF_3 в шихте. Причем коэффициенты распределения ионов Ce^{3+} для кристаллов LLF и LYF оказываются различными [4].

Нами была выращена серия кристаллов химического состава $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$, где значение x изменялось от 0 до 1 с шагом 0.1. Количество ионов Ce^{3+} в исходной шихте для всех кристаллов составляло 0.1 ат.% в расчете на суммарное количество замещаемых катионов матрицы – Lu^{3+} и Y^{3+} . Кристаллы выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере при избыточном давлении аргона. Из выращенных кристаллов были изготовлены образцы с известным направлением оптической оси для их исследований методами оптической спектроскопии. Образцы обрабатывались в одном блоке для обеспечения одинакового оптического качества просветляемых поверхностей (окон), а ориентация их оптических осей выбиралась параллельной этим поверхностям. Для ЭПР измерений образцы изготавливались одинаковыми по объему и форме.

Спектры ЭПР кристаллов системы $\text{LiF} - \text{LuF}_3 - \text{YF}_3$ регистрировались на спектрометре ESP-300 фирмы Брукер на частоте 9.43 ГГц при температуре 20 К.

Фотометрические исследования проводились на лабораторном спектрометре на основе монохроматора МДР-23. Точность определения коэффициентов поглощения составляла 0.01 см^{-1} . Спектры поглощения регистрировались в области 220–320 нм, соответствующей $4f - 5d$ переходам ионов Ce^{3+} .

Исследование коэффициента распределения ионов Ce^{3+} в кристаллах. Для всех образцов наблюдался интенсивный ЭПР спектр ионов Ce^{3+} , который имел аксиальную симметрию. Спектры ЭПР регистрировались в одинаковых условиях при ориентации магнитного поля H нормально к оптической оси образцов.

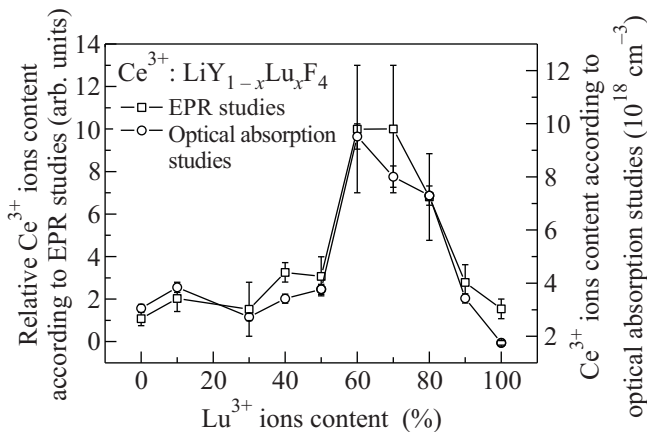
¹⁾ e-mail: anizamutdinov@mail.ru

Абсолютная концентрация (N) и коэффициент распределения (R) ионов Ce^{3+} в зависимости от химического состава твердых растворов $LiY_{1-x}Lu_xF_4:Ce^{3+}$ ($x = 0 \dots 1$)

x	0	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$N, 10^{-19} \text{ см}^{-3}$	3.05	3.84	2.72	3.41	3.76	9.52	8.01	7.29	3.42	1.75
R	0.185	0.245	0.196	0.241	0.238	0.757	0.602	0.584	0.256	0.129

Для кристаллов $LiYF_4:Ce^{3+}$ и $LiLuF_4:Ce^{3+}$ спектры описываются g -факторами, в пределах точности эксперимента совпадающими с приведенными в [6, 7]. Для твердых растворов $LiY_{1-x}Lu_xF_4$ спектры ЭПР остаются аксиальными, ширина линий возрастает, а g -факторы принимают промежуточные значения, монотонно изменяясь с ростом концентрации ионов Lu^{3+} от значения g -фактора для $LiYF_4:Ce^{3+}$ ($g = 1.475$) [6] до g -фактора для кристалла $LiLuF_4:Ce^{3+}$ ($g = 1.467$) [7]. Таким образом, несмотря на появление сильного неоднородного распределения локальных полей в позиции ионов Ce^{3+} , симметрия кристаллической решетки твердых растворов сохраняется.

Относительная концентрация ионов Ce^{3+} в образцах определялась путем вычисления двойных интегралов линий ЭПР, нормированных на объем образцов. Полученная величина пропорциональна числу парамагнитных ионов. Ее зависимость от количества ионов Lu^{3+} в образцах твердых растворов системы $LiF-LuF_3-YF_3$ при 0.1 ат.% ионов Ce^{3+} в исходной шихте представлена на рисунке. Как видно из



Зависимость концентрации ионов Ce^{3+} в твердых растворах химического состава $LiF-LuF_3-YF_3$ от содержания ионов Lu^{3+} , определенной методом ЭПР спектроскопии (квадраты) и с помощью фотометрических исследований (круги)

рисунка, при содержании 60–80% ионов Lu^{3+} концентрация ионов Ce^{3+} превышает более чем в 5 раз концентрацию в образцах YLF и LLF.

Аналогичная закономерность была установлена с помощью метода абсорбционной спектроскопии – коэффициент поглощения ионов Ce^{3+} в твердых растворах $LiY_{1-x}Lu_xF_4:Ce^{3+}$ при $x = 0.6-0.8$ оказывается в несколько раз большим, чем в случае образцов YLF:Ce и LLF:Ce (см. рисунок).

Поскольку радиационные времена жизни $5d-4f$ люминесценции ионов Ce^{3+} не зависят от химического состава твердых растворов $LiF-LuF_3-YF_3$ [8], согласно известным формулам, связывающим коэффициенты Эйнштейна, сечения этих переходов также остаются постоянными. Поэтому, используя закон Бугера-Ламберта-Бера, оказалось возможным определить абсолютную концентрацию активаторных ионов в соединениях $LiY_{1-x}Lu_xF_4:Ce^{3+}$ путем сравнения коэффициентов поглощения на длинах волн $4f-5d$ переходов ионов Ce^{3+} с аналогичными коэффициентами поглощения для кристаллов YLF:Ce и LLF:Ce, в которых концентрация ионов Ce^{3+} была установлена с помощью химических методов анализа [9]. Полученные значения абсолютной концентрации и значения коэффициента распределения ионов Ce^{3+} для исследованных кристаллов приведены в таблице.

Заключение. Результаты исследований методами ЭПР и оптической спектроскопии указывают на изменение коэффициента распределения ионов Ce^{3+} в зависимости от химического состава соединений твердых растворов $LiF-LuF_3-YF_3$. Установлено, что при переходе от кристаллов $LiYF_4$ и $LiLuF_4$ к твердым растворам $LiY_{1-x}Lu_xF_4$ ($x = 0.6-0.8$) изоморфная емкость последних по отношению к ионам Ce^{3+} резко возрастает и концентрация ионов Ce^{3+} в кристалле $LiLu_{0.7}Y_{0.3}F_4:Ce^{3+}$ оказывается примерно в 5 раз больше, чем в кристалле $LiLuF_4:Ce^{3+}$ при одинаковом количестве ионов Ce^{3+} в исходных компонентах шихты. При этом твердые растворы сохраняют свое высокое оптическое качество, основные спектроскопические параметры и, как следует из [9, 10], высокую фотохимическую устойчивость к интенсивному УФ излучению.

Работа выполнена в рамках реализации и при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России”.

Авторы благодарят М.С. Тагирова за участие в обсуждении результатов.

1. K.-S. Lim and D.S. Hamilton, *J. Opt. Soc. Am. B* **72**, 1401 (1989), 024507 (2005).
2. M. A. Dubinskii, V. V. Semashko, A. K. Naumov, and N. Yu. Abdulsabirov, *Laser Physics* **3**, 480 (1994).
3. D. J. Spence, H. Liu, and D. W. Coutts, *Opt. Lett.* **31**, 2296 (2006).
4. V. V. Semashko, M.-F. Joubert, E. Descroix et al., *Proc. of SPIE* **4061**, 306 (2000).
5. А. С. Низамутдинов, М. А. Марисов, В. В. Семашко и др., *ФТТ*, **47**, 5, 1406 (2005).
6. Л. К. Аминов, И. Н. Куркин, И. Х. Салихов, С. И. Сахаева, *ФТТ*, **32**, 2705 (1990).
7. M. Yamaga, T. Inoue, S. Yabashi et al., *Rad. Eff. & Def. in Solids* **157**, 977 (2002).
8. А. С. Низамутдинов, В. В. Семашко, А. К. Наумов и др., *ФТТ*, **50**, 1585 (2008).
9. S. Nicolas, E. Descroix, Y. Guyot et al., *Opt. Mat.* **16**, 233 (2001).
10. A. S. Nizamutdinov, M. A. Marisov, V. V. Semashko et al., *J. of Lum.* **127**, 71 (2007).