

Поглощение ионов Dy^{3+} и Nd^{3+} в монокристаллах BaR_2F_8

© В.В. Аполлонов, А.А. Пушкарь, Т.В. Уварова, С.П. Чернов*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: raiden.pub@gmail.com

Спектры поглощения и возбуждения Dy^{3+} в монокристаллах BaY_2F_8 и $BaYb_2F_8$ были изучены в УФ-, ВУФ- и видимом спектральном диапазонах при температуре 300 К. Эти кристаллы имеют интенсивные широкополосные полосы поглощения, соответствующие спин-разрешенным $4f-5d$ -переходам в области $(56-78) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ и менее интенсивные, соответствующие спин-запрещенным переходам в области $(50-56) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Спектры поглощения Nd^{3+} в монокристаллах BaY_2F_8 были изучены в спектральном диапазоне $(34-82) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ при 300 К в зависимости от ориентации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-01157-а).

PACS: 78.40.-q, 78.45.+h

1. Введение

Интенсивное изучение спектральных свойств редкоземельных ионов (РЗИ) в моноклинных кристаллах $BaY(Yb)_2F_8$ выявило ряд преимуществ этого класса монокристаллов по сравнению с другими лазерными оптическими материалами. Монокристаллы указанного класса кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа C_{2h}^3-C2/m . Положения катионов различаются координационными числами: координационное число для ионов Ba^{2+} по отношению к фтору равно 12, а для ионов $Y(Yb)^{3+}$ — 8. Редкоземельные активаторы изовалентно замещают $Y(Yb)^{3+}$ в матричном кристалле, благодаря чему рассматриваемые монокристаллы проявляют высокую стойкость при высокоэнергетическом облучении. В кристаллах $BaY(Yb)_2F_8$ активные ионы редкоземельных элементов замещают ион $Y(Yb)$, симметрия окружения активного иона — C_2 .

Неограниченная изоморфная емкость (вплоть до 100%) рассматриваемых кристаллов по отношению к РЗИ иттриевой подгруппы легла в основу создания апконверсионных (upconversion) сред, преобразующих ИК-излучение в видимое и ультрафиолетовое. Кристаллы $BaY(Yb)_2F_8$ являются наиболее богатыми по числу реализованных различных апконверсионных механизмов возбуждения люминесценции ионов Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} [1–8]. Изучение базовой спектроскопии РЗИ в кристаллах $BaY(Yb)_2F_8$ в зависимости от ориентации и концентрации активаторов могло бы расширить возможности создания новых апконверсионных сред на базе этих кристаллов. В настоящей работе мы приводим результаты изучения некоторых спектральных характеристик ионов Nd^{3+} и Dy^{3+} в системе $BaY(Yb)_2F_8$.

2. Образцы и методики исследований

В работе исследовались спектры поглощения в широком диапазоне длин волн следующих кристаллов:

$BaYb_2F_8:Dy^{3+}$ (1 at.%), $BaY_2F_8:Dy^{3+}$ (2.21 и 0.3 at.%) и $BaY_2F_8:Nd^{3+}$ (0.5 at.%).

Кристаллы выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации в смешанной атмосфере аргона и продуктов разложения тефлона. Содержание примесей редкоземельных элементов в исследуемых образцах не превышало $1 \cdot 10^{-3} \text{ mass.}\%$, содержание кислорода было не более $3 \cdot 10^{-3} \text{ mass.}\%$. Образцы представляли собой плоские полированные с торцов пластинки диаметром 10 мм и толщиной 3 мм, вырезанные перпендикулярно оси роста кристаллов, а также шестигранную призму с расстоянием между гранями и высотой, равным 15 мм.

Спектры пропускания в диапазоне длин волн 200–800 нм измерялись автоматическим двулучевым спектрофотометром SPECORD-UV-VIS [9].

Аппаратура для измерения спектров пропускания кристаллов в УФ-области и в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) состояла из вакуумного монохроматора ВМР-2, источника УФ- и ВУФ-излучения — водородной лампы лабораторного изготовления. Регистрация спектра осуществлялась фотоумножителем с салицилатом натрия в качестве трансформатора спектра [9]. Спектры возбуждения интегральной люминесценции (регистрация люминесценции производилась в диапазоне 200–600 нм) измерялись с помощью вакуумного монохроматора ВМР-2. Схема прибора и методика измерения приведены в работе [9]. Все спектры измерялись при комнатной температуре.

3. Поглощение Dy^{3+} в $BaY(Yb)_2F_8$

Кристаллы, активированные Dy^{3+} , известны как материалы, имеющие излучательные переходы в видимой и ИК-областях спектра. В частности, кристаллы $BaY_2F_8:Dy^{3+}$ [10], $BaYb_2F_8:Dy^{3+}$ [11] известны как активные лазерные среды для ИК-твердотельных лазеров, генерирующих в области $3 \mu\text{m}$.

Спектры поглощения в ИК-, видимой и УФ-областях при комнатной температуре иона Dy^{3+} в матрицах BaY_2F_8 и $BaYb_2F_8$, исправленные на отражение, представлены на рис. 1–4. Положения полос в диапазоне энергий $(12–35) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, которые относятся к внутриконтинуальным $f-f$ -переходам, приблизительно соответствуют уровням энергии Dy^{3+} в $LaCl_3$ [12]. Отметим, что пики при 36100, 38300, 39000, 46500 cm^{-1} требуют дополнительных исследований, поскольку для Dy^{3+} эти пики не наблюдались другими авторами.

Многополосные спектры поглощения в ВУФ-области (рис. 5 и 6) подобны спектрам возбуждения Dy^{3+} в

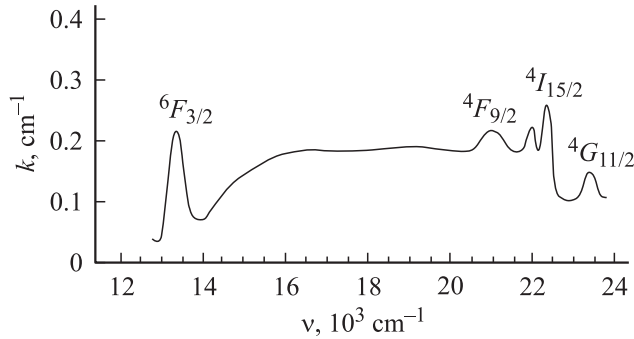


Рис. 1. Поглощение монокристалла $BaYb_2F_8:Dy^{3+}$ (1 at.%) в видимой области спектра.

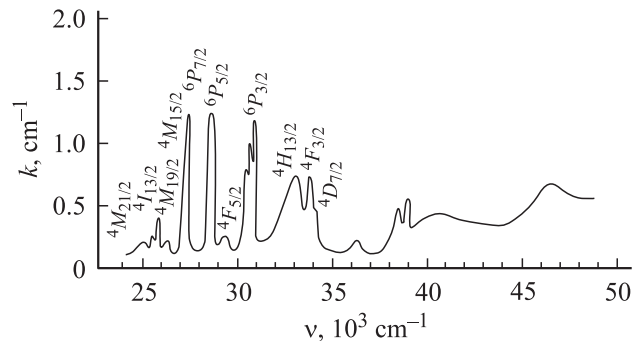


Рис. 2. Поглощение монокристалла $BaYb_2F_8:Dy^{3+}$ (1 at.%) в ультрафиолетовой области спектра.

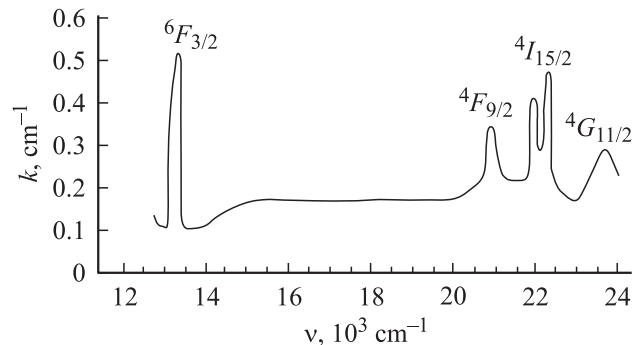


Рис. 3. Поглощение монокристалла $BaYb_2F_8:Dy^{3+}$ (2.21 at.%) в видимой области спектра.

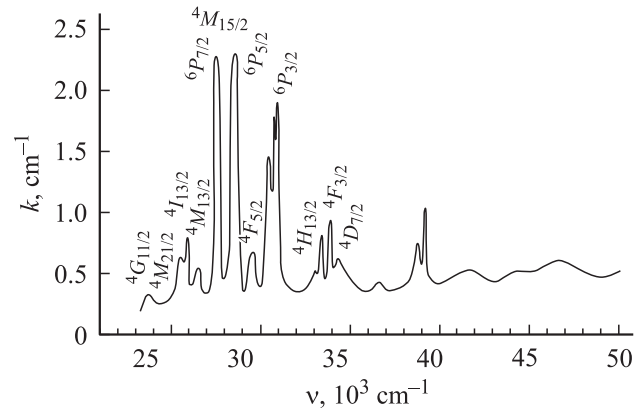


Рис. 4. Поглощение монокристалла $BaY_2F_8:Dy^{3+}$ (2.21 at.%) в ультрафиолетовой области спектра.

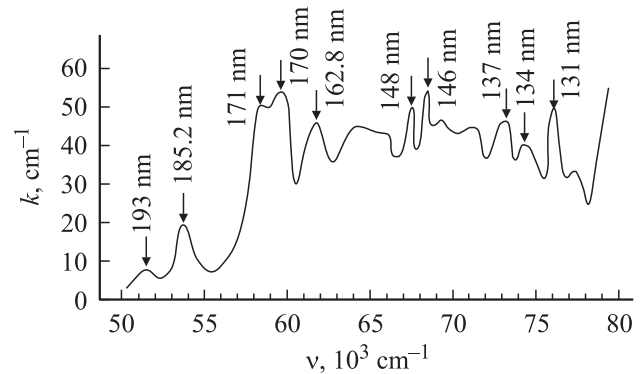


Рис. 5. Поглощение монокристалла $BaY_2F_8:Dy^{3+}$ (2.21 at.%) в ВУФ-области спектра.

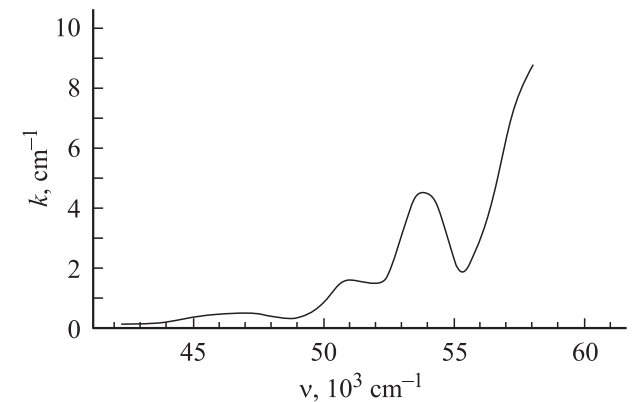


Рис. 6. Поглощение монокристалла $BaYb_2F_8:Dy^{3+}$ (1 at.%) в ВУФ-области спектра.

кристаллах YPO_4 , CaF_2 , $LiYF_4$, представленным в работах [13,14]. Малоинтенсивные полосы при $51.5 \cdot 10^3$ и $54 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ могут быть отнесены к спин-запрещенным $f-d$ -переходам Dy^{3+} по аналогии с $LiYF_4:Dy^{3+}$. Присутствие более одного спин-запрещенного $4f^{n-1}-5d$ -перехода в РЗИ иттриевой подгруппы (при $n \geq 8$) воз-

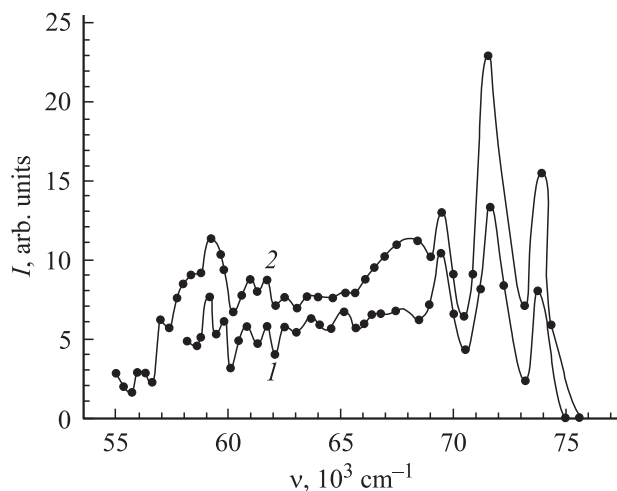


Рис. 7. Возбуждение интегральной люминесценции для монокристалла $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Dy}^{3+}$. 1 — образец с концентрацией Dy^{3+} (2.21 at.%), 2 — с концентрацией Dy^{3+} (0.3 at.%).

можно, но до сих пор экспериментально наблюдалось только в Dy^{3+} [13]. Пики в области $(56-78) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ можно отнести к спин-разрешенным $f-d$ -переходам в ионе Dy^{3+} в BaY_2F_8 , так как им соответствуют высокие коэффициенты поглощения и они характеризуются значительно большей полушириной по сравнению с линиями поглощения $f-f$ -переходов. Далее (до $80 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) поглощение активированного и чистого кристаллов совпадает (рис. 5). Самая нижняя $f-d$ -полоса поглощения Dy^{3+} в BaY_2F_8 , соответствующая спин-разрешенному переходу, имеет сложную форму пика с „плечом“. Положение „плеча“ $\sim 58.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, вершины — $59.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5). Спин-разрешенные переходы на более высокие $5d$ -уровни наблюдаются при $67.5 \cdot 10^3$, $73 \cdot 10^3$, $74.5 \cdot 10^3$ и $76 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Несколько полос поглощения на рис. 5, возможно, соответствует переходам на высоколежащие $4f^9$ -уровни Dy^{3+} , которые локализуются между $f-d$ -переходами. Эти полосы могут быть приписаны $f-f$ -переходам, поскольку интенсивность возбуждения в них значительно ниже, чем для полос, соответствующих возбуждению разрешенных $f-d$ -переходов (рис. 7).

В соответствии с экспериментальными данными работы [15] максимум полосы поглощения Yb^{3+} в BaY_2F_8 наблюдается при $71 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, а краевое поглощение неактивированного BaYb_2F_8 наблюдается при $60 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Это поглощение может быть обусловлено переходами с переносом заряда в ионе Yb^{3+} , так как положение полосы хорошо согласуется с расчетной позицией перехода такого типа, приведенной в работе [14] для пары $\text{Yb}^{3+}-\text{F}^-$ и равной $66 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Позиции полос поглощения, обусловленных переходами с переносом заряда, определяются не только природой лиганда и иона металла, существенное влияние оказывают координационное число и размер позиции катиона. Для сравнения положение полосы поглощения для пары $\text{Yb}^{3+}-$

F^- в кристалле $\text{CF}_2:\text{Yb}^{3+}$ отличается от $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Yb}^{3+}$ на $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ [14], в то время как в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, где Yb^{3+} имеет то же координационное число, что и в кристалле BaY_2F_8 [14], позиции полос практически не различаются. Поглощение, соответствующее спин-разрешенным $f-d$ -переходам Dy^{3+} в кристалле BaYb_2F_8 , маскируется поглощением матрицы начиная с самой нижней $f-d$ -полосы поглощения Dy^{3+} при $(57-60) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 6). В кристаллах $\text{BaYb}_2\text{F}_8:\text{Dy}^{3+}$ люминесценция на уровне чувствительности аппаратуры не наблюдалась. Можно предположить, что высокоэнергетические возбуждения Dy^{3+} безызлучательно переходят на уровень ${}^2F_{5/7} \text{ Yb}^{3+}$, т.е. люминесценция, возможно, проявляется в ИК-области спектра.

4. Поглощение Nd^{3+} в кристалле BaY_2F_8

Кристаллы, активированные Nd^{3+} , известны как среды, имеющие излучательные переходы в УФ-, видимой и ИК-областях спектра [16].

Кристалл BaY_2F_8 с концентрацией Nd^{3+} 0.5 at.% оптического качества, свободный от трещин, был выращен вдоль быстрорастущего направления r [11 $\bar{1}$]. Вдоль указанного направления была вырезана правильная шестигранная призма и измерены спектры пропускания в диапазоне длин волн 340–820 nm при температуре 300 K. Данный диапазон относится к $4f$ -конфигурации, где электроны лантаноидов хорошо экранированы от кристаллического окружения, что дает относительную неизменность позиции $4f^n$ -уровней независимо от типа матриц (в пределах 100 cm^{-1}). Однако узость полос поглощения требует уточнения их положения и полуширины в широком диапазоне спектра.

Полученные спектры поглощения Nd^{3+} в матрице BaY_2F_8 были исправлены на отражение и представлены на рис. 8. Спектр поглощения характеризуется четырьмя сильными полосами поглощения. Первая полоса имеет максимум на 28328 cm^{-1} (уровень ${}^4D_{3/2}$)

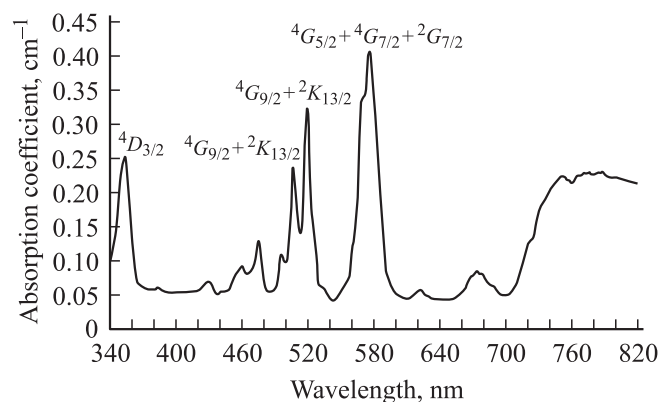


Рис. 8. Спектр поглощения монокристалла $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Nd}^{3+}$ (0.5 at.%).

Коэффициенты поглощения (cm^{-1}) в кристалле $BaY_2F_8:Nd^{3+}$ (0.5 at.%) в максимумах полос 355 и 756 nm в зависимости от ориентации

Полоса	Направление			
	r $[11\bar{1}]$	Грань 1	Грань 2	Грань 3
355 nm	0.25	0.35	0.3	0.33
756 nm	0.22	0.24	0.3	0.28

с полушириной 1376 cm^{-1} ; вторая полоса с максимумом на 17361 cm^{-1} (уровень ${}^4G_{5/2} + {}^4G_{7/2} + {}^2G_{7/2}$) с полушириной 574 cm^{-1} , третья полоса с максимумом на 19762 cm^{-1} (уровень ${}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$) и четвертая с максимумом на 19268 cm^{-1} (уровень ${}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$).

Остальные полосы поглощения плохо разрешены и имеют максимумы на 27397, 26144, 23255, 21739, 21052, 20161, 16077, 14837, 13298, 12987, 12919, 12787, 12723 и 12531 cm^{-1} . Сильное поглощение на 28328 cm^{-1} (уровень ${}^4D_{3/2}$) может быть интересным в плане создания апконверсивных сред для лазеров ВУФ- и УФ-диапазонов спектра на основе монокристалла $BaY_2F_8:Nd^{3+}$ с удобными источниками накачки, такими как лазерные диоды и гармоника YAG [16].

Как указано выше, кристаллы BaY_2F_8 относятся к моноклинной сингонии. Низкая симметрия структуры позволяет предположить сильную анизотропию свойств по разным кристаллографическим направлениям. Нами была исследована ориентационная зависимость коэффициента поглощения Nd^{3+} в матрице BaY_2F_8 в интересующих нас диапазонах спектра (355 и 720–825 nm). Для этого были измерены спектры пропускания в шести направлениях, перпендикулярных $[11\bar{1}]$, и в направлении, параллельном $[11\bar{1}]$. Значения коэффициентов поглощения в максимумах полос представлены в таблице, откуда видно, что поглощение в направлении, перпендикулярном оси $[11\bar{1}]$, больше, чем в параллельном.

Список литературы

- [1] D.G. Ettinger, T.M. Niemczik. J. Chem. Phys. **68**, 872 (1978).
- [2] Б.М. Антипенко. Квантовая электрон. **8**, 1018 (1981).
- [3] Б.М. Антипенко, А.А. Мак, О.Б. Раба, Т.В. Уварова. Квантовая электрон. **13** 558 (1983).
- [4] Б.М. Антипенко, С.П. Воронин. Т.А. Привалова. Опт. и спектр. **68**, 164 (1990).
- [5] R.A. McFarlane. J. Opt. Soc. Am. B **11**, 871 (1994).
- [6] J. Owen, A. Cheetham, N. Nighman, R. Jarman, R. Thrash. J. Opt. Soc. Am. B **11**, 919 (1994).
- [7] E. Osiac, I. Sokolska, S. Kuk. J. Alloys Comp. **323–324**, 283 (2001).
- [8] E. Osiac, S. Kuk, E. Neumann, G. Huber, E. Sany, A. Tonelli. Opt. Mater. **24**, 537 (2003).
- [9] С.П. Чернов. Автореф. канд. дис. МГУ, М. (1979).
- [10] L.F. Johnson, H.J. Gugenheim. Appl. Phys. Lett. **23**, 96 (1973).

- [11] N. Djeu, V.E. Hartwell. Opt. Lett. **22**, 997 (1997).
- [12] H. Dieke, H.M. Crosswhite. Appl. Opt. **2**, 675 (1963).
- [13] T. Wegh, A. Meijerink. Phys. Rev. B **60**, 10 820 (1999).
- [14] L. Pieterse, M. Heeroma, E. Heer, A. Meijerink. J. Lumin. **91**, 177 (2000).
- [15] Л.И. Девяткова, О.Н. Иванова, В.В. Михайлин, С.Н. Руднев, Б.П. Соболев, Т.В. Уварова, С.П. Чернов. ДАН СССР **283**, 1339 (1985).
- [16] Y. Guyot, S. Guy, M.F. Joubert. J. Alloys Comp. **323–324**, 722 (2001).