

# Спектрально-кинетические характеристики ионов $\text{Ce}^{3+}$ в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита

© А.С. Низамутдинов, М.А. Марисов, В.В. Семашко, А.К. Наумов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

E-mail: vadim.semashko@ksu.ru

Приводятся результаты исследований влияния катионного состава на спектрально-кинетические характеристики ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита. Показана роль индуцированных излучением возбуждения фотодинамических процессов в этих кристаллах. Установлено, что различия энергетического квантового выхода люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  обусловлены разными временами жизни наведенных излучением возбуждения центров окраски в образцах и различной эффективностью процессов рекомбинации свободных носителей заряда на примесных цериевых центрах. Продемонстрирована способность ионов  $\text{Yb}^{3+}$  ускорять рекомбинационные процессы в кристаллах.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-17361 и BRHE REC-007.

Известно, что наиболее существенным отличием, определяющим в итоге лучшие лазерные характеристики кристалла  $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$  по сравнению с характеристиками его ближайшего кристаллохимического аналога —  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ , является вдвое больший энергетический квантовый выход люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiLuF}_4$ . В то же время, поскольку положение полос в спектрах редкоземельных ионов в кристаллах  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ , а также ширина их фоновых спектров практически одинаковы [1], не существует очевидных причин, позволяющих объяснить столь значимые различия в величинах квантового выхода люминесценции этих кристаллов в рамках модели изолированного примесного центра без учета переходов между состояниями активаторного иона и состояниями кристаллической матрицы. Действительно, существование таких переходов не вызывает сомнений уже в силу эффекта сольаризации образцов под действием излучения возбуждения, резонансного с внутрицентровыми межконфигурационными  $4f-5d$ -переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$  [1,2], однако до сих пор их проявление в спектроскопических экспериментах в условиях низкоинтенсивного (по сравнению с лазерными тестами) возбуждения представлялось маловероятным.

В настоящей работе приводятся результаты исследований кинетики  $5d-4f$ -люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в серии кристаллов  $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$  и  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4$  и объясняются причины различий спектрально-кинетических характеристик ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита.

Для проведения исследований влияния катионного состава матрицы на спектрально-кинетические характеристики ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита ряда  $\text{LiMeF}_4:\text{Ce}^{3+}$ , где  $\text{Me} = \text{Y}$ ,  $\text{Lu}$  и  $\text{Yb}$ , в лаборатории роста кристаллов Казанского государственного университета были получены серии кристаллов  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$ . Концентрация ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в об-

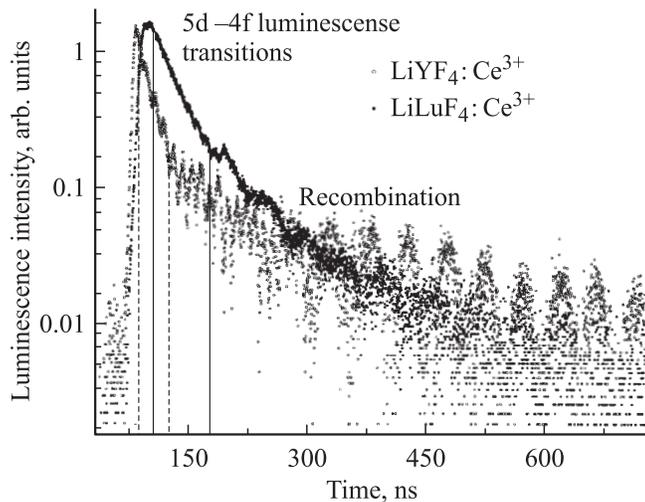
разцах варьировалась от 0.1 до 1 at.%, ионов  $\text{Yb}^{3+}$  — от 0 до 10 at.%. Каждая из этих серий кристаллов выращивалась и обрабатывалась в одинаковых условиях.

Возбуждение люминесценции образцов осуществлялось либо излучением четвертой гармоники лазера на основе  $\text{YAG}:\text{Nd}$  с длиной волны  $\lambda_{\text{ex}} = 266$  nm, либо излучением второй гармоники перестраиваемого лазера на основе раствора красителя „Родамин-6Ж“ на одной из длин волн  $\lambda_{\text{ex}} = 297, 300, 301.5, 303.3$  nm. Длительность импульса возбуждения не превышала 7 ns. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась цифровым осциллографом BORDO-211. В качестве фотоприемника использовался скоростной ФЭУ-87. Длина волны наблюдения люминесценции соответствовала длинноволновому пику спектра люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в исследуемых кристаллах ( $\lambda_{\text{lum}} = 325$  nm).

Эксперименты показали, что кинетика люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в образцах носит сложный неэкспоненциальный характер (рис. 1) и удовлетворительно описывается формулой

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_{\text{lum}}}} + A_2 \frac{\sigma_{\text{rec}} \omega}{\sigma_{\text{trap}} \nu} \frac{1}{t^2}, \quad (1)$$

где короткоживущая экспоненциальная компонента обусловлена внутрицентровыми межконфигурационными  $5d-4f$ -переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\tau_{\text{lum}}$  имеет смысл времени жизни возбужденного  $5d$ -состояния, а относительно долгоживущая гиперболическая часть зависимости интенсивности люминесценции от времени  $I(t)$  связана с процессами рекомбинации на ионах  $\text{Ce}^{3+}$  свободных носителей заряда обоих знаков [3]. Появление таких носителей в зоне проводимости и валентной зоне, согласно модели фотодинамических процессов в активированных церием кристаллах [4], обусловлено фотоионизацией примеси излучением возбуждения и процессами разрушения короткоживущих центров окраски [4]. При этом весовые коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$ , согласно той же



**Рис. 1.** Типичные кривые кинетики люминесценции кристаллов  $LiYF_4:Ce^{3+}$  и  $LiLuF_4:Ce^{3+}$  при 300 К. Длина волны возбуждения 266 нм. Вертикальными линиями выделены участки, соответствующие внутрицентровым межконфигурационным  $5d-4f$ -переходам ионов  $Ce^{3+}$ : штриховыми — для кристалла  $LiYF_4:Ce^{3+}$  (область  $\sim 88-125$  нс), сплошными — для кристалла  $LiLuF_4:Ce^{3+}$  (область  $\sim 105-175$  нс).

модели, зависят от интенсивности возбуждения соответственно линейно и квадратично. В (1)  $\sigma_{rec}$  имеет смысл сечения рекомбинации,  $\sigma_{trap}$  — сечения захвата состояниями ловушек свободных носителей заряда,  $\omega$  — вероятность термоионизации центров окраски,  $\nu$  — концентрация дефектных состояний (ловушек) в кристалле.

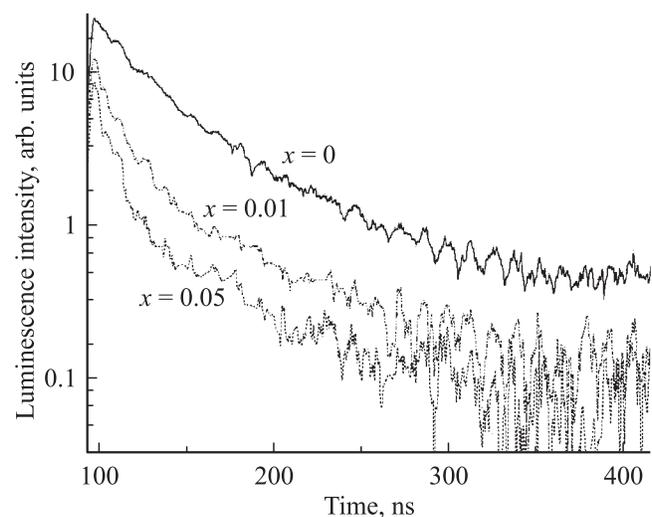
Аппроксимация зарегистрированных кривых кинетики люминесценции выражением (1) показала, что время жизни возбужденного  $5d$ -состояния иона  $Ce^{3+}$  в кристаллах  $LiLuF_4:Ce^{3+}$  и  $LiYF_4:Ce^{3+}$  не зависит ни от температуры образцов, ни от длины волны излучения возбуждения и составляет  $28 \pm 2.4$  нс, а не 40 нс, как сообщалось ранее [1]. Кроме того, вновь полученное значение радиационного времени жизни  $5d$ -состояния ионов  $Ce^{3+}$  устраняет расхождение в значениях сечения стимулированного излучения для  $5d-4f$ -переходов, рассчитанного по спектрам люминесценции и определенно по результатам лазерных тестов.

Что касается гиперболической компоненты кинетики люминесценции, то в настоящее время из-за экспериментальных трудностей не представляется возможным количественно оценить значения упомянутых выше микропараметров исследуемых образцов. Однако в рамках настоящей работы достаточно ограничиться качественным рассмотрением поведения этой компоненты в зависимости от условий эксперимента.

Во-первых, вводимое эффективное время спада для гиперболической компоненты кинетики люминесценции, представляющее собой время, за которое интенсивность люминесценции уменьшается в  $e$  раз, как и должно быть при рекомбинационных процессах, сильно зависит от

температуры, концентрации активаторных ионов, происхождения образцов и энергии возбуждения. Во-вторых, из того, что угол наклона длинных (рекомбинационных) компонент кинетики люминесценции в полулогарифмических координатах может быть интерпретирован как вероятность термоионизации короткоживущих центров окраски, следует, что время жизни центров окраски в кристаллах  $LiLuF_4:Ce^{3+}$  значительно меньше, чем в кристаллах  $LiYF_4:Ce^{3+}$ . В-третьих, из анализа поведения рекомбинационной компоненты кинетики люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  (весовой коэффициент  $A_2$ ) для образцов разного химического состава при одинаковых условиях возбуждения, видно, что рекомбинация свободных носителей заряда происходит наиболее эффективно в кристаллах  $LiLuF_4:Ce^{3+}$ . Именно этим обусловлен кажущийся вдвое большим, чем в кристаллах  $LiYF_4$ , энергетический выход люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах  $LiLuF_4$ . Данный вывод подтверждается также результатами измерений относительного квантового выхода при различных условиях возбуждения. Так, в случае высоких энергий квантов возбуждения ( $\lambda_{ex} = 266$  нм) или при высоких энергиях накачки менее энергетичными квантами ( $\lambda_{ex} = 297$  или 300 нм) значения квантового выхода для кристаллов  $LiYF_4:Ce^{3+}$  и  $LiLuF_4:Ce^{3+}$  различаются почти в 2 раза. Однако при увеличении длины волны ( $\lambda_{exc} > 301.5$  нм) или уменьшении плотности энергии излучения возбуждения различие в величинах квантового выхода люминесценции исследуемых кристаллов почти исчезало.

Кривые кинетики люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах, соактивированных ионами  $Yb^{3+}$  (рис. 2), не обнаруживают рекомбинационной компоненты, что подтверждает предложенную ранее модель подавления процессов сольаризации [4], согласно которой соактивация кристаллов ионами  $Yb^{3+}$  создает дополнительный канал рекомбинации свободных носителей заряда, успешно



**Рис. 2.** Кривые кинетики люминесценции кристаллов  $LiLu_{1-x}Yb_xF_4:Ce^{3+}$  ( $x = 0, 0.01$  и  $0.05$ ) при 300 К. Длина волны возбуждения 266 нм.

конкурирующий с процессами их захвата дефектами кристалла и ионами церия. Из рис. 2 также видно, что присутствие в образцах ионов  $\text{Yb}^{3+}$  приводит к тушению  $5d-4f$ -люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

## Список литературы

- [1] M.A. Dubinskii, V.V. Semashko, A.K. Naumov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. *Laser Phys.* **4**, 3, 480 (1994).
- [2] V.V. Semashko, M.A. Dubinskii, R.Yu. Abdulsabirov, A.K. Naumov, S.L. Korableva, P. Misra, C. Haridas. *Proc. of the Int. Conf. on LASERS 2000*. STS Press, McLean, VA (2001). P. 675.
- [3] В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров*. Наука, М. (1966). 323 с.
- [4] V.V. Semashko, M.A. Dubinskii, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.K. Naumov, A.S. Nizamutdinov, M.S. Zhuchkov. *SPIE Proc.* **4766**, 17, 119 (2001).