

## О возможности применения фторидных неодим-активированных кристаллов в качестве светуправляемого затвора для излучения ArF-лазера (193 nm)

© Р.Д. Аглямов, А.К. Наумов, А.В. Ловчев, О.А. Морозов

Университет КФУ,  
420008 Казань, Россия  
e-mail: aglyam92@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.2020 г.

В окончательной редакции 01.12.2020 г.

Принята к публикации 15.12.2020 г.

Сообщено об оптических свойствах кристаллов фторидов  $KY_3F_{10}:Nd^{3+}$ ,  $Na_3Y_6F_{22}:Nd^{3+}$ ,  $SrF_2:Nd^{3+}$  и  $CaF_2:Nd^{3+}$  в УФ и ВУФ областях спектра. Спектры поглощения из основного ( $^4I_{9/2}$ ) и из возбужденного ( $^4F_{3/2}$ ) состояний зарегистрированы в диапазоне длин волн от 190 до 240 nm. Спектры поглощения из возбужденного состояния показывают существенное приращение коэффициентов поглощения исследованных образцов в области длин волн 193 nm при накачке состояния  $^4F_{3/2}$  ионов  $Nd^{3+}$  ИК излучением. Полученные результаты демонстрируют возможность применения этих кристаллов в качестве оптических затворов для УФ и ВУФ диапазона, управляемых внешним лазерным ИК излучением, например для излучения эксимерного ArF-лазера с длиной волны 193 nm, которое начало применяться в фотолитографии.

**Ключевые слова:** фторидный кристалл, ионы неодима, ВУФ, УФ, спектр поглощения, поглощение из возбужденного состояния, оптический затвор, 193 nm, эксимерный ArF-лазер.

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50784.293-20

### Введение

Изучение спектроскопических свойств активированных фторидных кристаллов в УФ и ВУФ областях спектра, обусловленных межконфигурационными  $4f \leftrightarrow 4f5d$ -переходами ионов редкоземельных элементов (РЗЭ), ведутся довольно давно [1,2]. Так, в работах [3,4] представлены как теоретические расчеты спектров межконфигурационных переходов, так и их экспериментальное подтверждение. Все эти исследования важны для обогащения знаний о спектроскопических свойствах этих кристаллов в УФ и ВУФ областях спектра, а также для возможности использования последних в качестве активных сред лазеров и других возможных практических применений.

При изучении спектроскопических свойств этих кристаллов в УФ и ВУФ областях спектра было обнаружено явление поглощения из возбужденного состояния (ПВС) на смешанные состояния ( $^4F_{3/2} \rightarrow 4f^25d^1$ ) ионов  $Nd^{3+}$  [5]. В некоторых публикациях ПВС в активированных кристаллах исследователями рассматривается негативным явлением для их применения в качестве активных сред [6,7]. В данной работе показан пример возможного практического применения явления ПВС.

Лазеры УФ и ВУФ диапазона широко используются в спектроскопии, мониторинге окружающей среды, медицине, фотолитографии и т.п. В связи с этим актуальна разработка и усовершенствование методов управления их излучением. Оптические затворы УФ диапазона представляют значительный интерес для целого ряда приложений. Например, в фотолитографии [8], в технологии

лазерной абляции [9] и в некоторых других областях медицины используются эксимерные ArF-лазеры с длиной волны излучения 193 nm [10]. Для управления их излучением зачастую применяются механические затворы. Однако эти затворы малопригодны для управления излучением из-за большого времени срабатывания, поэтому они применяются лишь в качестве заслонок. В этой работе в экспериментах по исследованию явления ПВС во фторидных кристаллах, активированных ионами трехвалентного неодима, показана возможность его использования как механизма оптических затворов для излучения с длиной волны 193 nm, управляемых внешним лазерным излучением ближнего ИК диапазона спектра.

Идея светуправляемого оптического затвора (СУОЗ) впервые была предложена и экспериментально продемонстрирована в работе [11]. Данный затвор, работа которого основана на использовании  $f-f$ -переходов ионов  $Nd^{3+}$ , позволял „включать и выключать“ излучение в спектральной области 260–320 nm. Но, видимо, по причине того, что потребность в практическом использовании этого спектрального диапазона отсутствовала, идея не получила развития.

### Принцип действия СУОЗ. Критерии отбора объектов исследований

Принцип действия СУОЗ представлен на обобщенной диаграмме энергетических состояний ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах (рис. 1). Исходно система находится в состо-

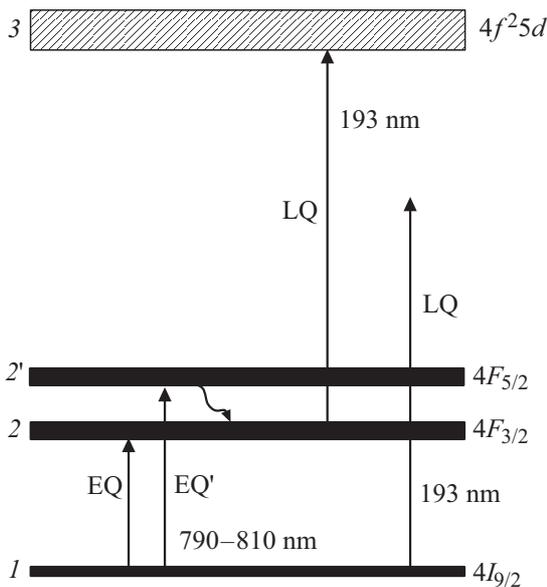


Рис. 1. Обобщенная диаграмма энергетических состояний ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с переходами, демонстрирующими принцип действия  $\text{SUO}_3$ .

янии 1. Запираемые кванты (LQ) в этом состоянии не поглощаются в связи с тем, что сверху отсутствуют состояния, положение которых равно энергии квантов LQ. Поэтому кванты LQ проходят сквозь образец кристалла без поглощения. Если создать населенность состояния 2 квантами возбуждения (EQ) напрямую (резонансно) или через промежуточное состояние 2' с последующим безызлучательным электронным переходом на состояние 2, то с этого возбужденного состояния 2 энергии квантов LQ будет достаточно для достижения верхнего состояния 3 смешанной конфигурации  $4f^25d^1$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , и кванты LQ будут поглощаться. В результате накачанная среда  $\text{SUO}_3$  перестанет пропускать кванты LQ, т.е. затвор закроется. Надо отметить, что состояние 2 ионов  $\text{Nd}^{3+}$  метастабильное и эффективно накапливает электроны при поглощении квантов возбуждения (EQ или EQ').

Диаграмма на рис. 1 приведена для случая использования в кристаллах ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , однако описанную схему можно реализовать на переходах других редкоземельных ионов. Тем не менее для реализации  $\text{SUO}_3$  использование ионов  $\text{Nd}^{3+}$  на настоящий момент является наиболее благоприятным. Состояние  $4F_{3/2}$  в  $\text{SUO}_3$  используется в качестве состояния 2. Это состояние метастабильное и обычно используется как верхний лазерный уровень для микронных Nd-лазеров. В настоящее время для накачки этого состояния разработан большой ассортимент диодных лазеров с широкой линейкой мощностей и конфигураций выходного излучения.

При реализации  $\text{SUO}_3$  для квантов с длиной волны 193 nm использование фторидных кристаллов принципиально необходимо, так как в этом диапазоне граница их прозрачности лежит в области 120–150 nm,

в то время как у оксидных кристаллов этот предел составляет 250–350 nm [12,13].

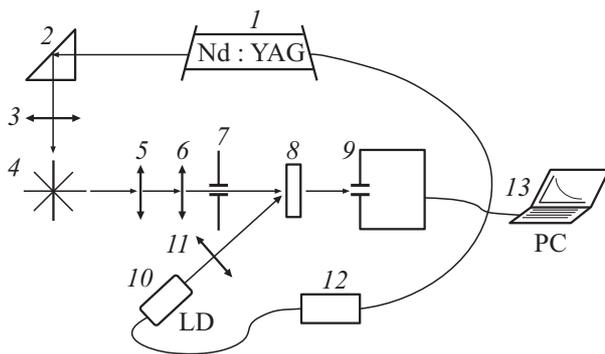
В качестве состояния 3 для реализации  $\text{SUO}_3$ , как упоминалось выше, возможно использование состояний смешанной  $4f^25d^1$ -конфигурации ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Эти состояния по шкале энергий расположены от основного состояния на расстоянии, равном сумме энергий кванта LQ и кванта EQ, равной энергии состояния 2. Относительные положения состояний  $4f$  (конфигурации трехвалентных ионов РЗЭ) от кристалла к кристаллу имеют разброс по энергии не более чем 50–400  $\text{cm}^{-1}$  [14]. Состояние  $4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\text{LaF}_3$  расположено по энергии на уровне 11600  $\text{cm}^{-1}$  [15]. Значение энергии запираемого кванта (LQ — 193 nm) составляет около 51800  $\text{cm}^{-1}$ . Таким образом,  $\text{Nd}^{3+}$ -активированный кристалл-кандидат для  $\text{SUO}_3$  на 193 nm должен иметь положение состояний  $4f^25d^1$  по шкале энергий на уровне около 63500  $\text{cm}^{-1}$ . Иными словами, этот кристалл должен иметь полосу поглощения в области 157 nm. Причем поглощение из основного состояния ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в этом кристалле в области 193 nm (энергия кванта равна 51800  $\text{cm}^{-1}$ ) в идеальном случае должно отсутствовать.

В соответствии с отмеченными выше требованиями для применения в качестве  $\text{SUO}_3$  ВУФ диапазона, используя данные литературы [16–20], были отобраны такие фторидные Nd-активированные кристаллы, у которых верхняя граница окна прозрачности лежит в области 120–150 nm и которые обладают простой кубической структурой. Последнее исключает проблемы как непосредственно при проведении исследований, так и при возможном их практическом применении, связанные с поляризационными эффектами, возникающими с кристаллами, обладающими оптической осью. Также в перспективе (при использовании  $\text{SUO}_3$  на практике) кристалл должен быть технологичным: иметь недорогие компоненты, простую и низко затратную технологию выращивания. Еще одним критерием при выборе объектов для  $\text{SUO}_3$  была низкая начальная интенсивность полос поглощения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в спектральной области от 180 до 220 nm. Этот выбор осуществлялся по спектроскопическим данным из серии работ [2–6,16–20].

## Образцы и схема экспериментальной установки

Для нашей работы были отобраны кристаллы  $\text{KY}_3\text{F}_{10}(\text{KYF}):\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Na}_3\text{Y}_6\text{F}_{22}(\text{NYF}):\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ , концентрация ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в образцах задавалась 1.5 at.%.

Образцы этих отобранных кристаллов были выращены в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники института физики Казанского федерального университета методом Бриджмена во фторированной атмосфере аргона. Полученные кристаллы имели форму були диаметром 5 и



**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки „накачка-зондирование“. 1 — YAG:Nd-лазер; 2 — призма; 3 — собирающая линза; 4 — лазерная искра; 5, 6 — телескоп Галилея; 7 — диафрагма; 8 — исследуемый образец; 9 — спектрометр; 10 — диодный лазер; 11 — собирающая линза; 12 — блок синхронизации; 13 — компьютер.

длиной 30 мм, из которых были подготовлены образцы для оптических экспериментов. Эти образцы имели форму дисков толщиной 2 мм с плоскопараллельными полированными сторонами.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. В канале зондирования использовалась лазерная искра (ЛИ) в воздухе, возбуждаемая излучением лазера на иттрий-алюминиевом гранате. В канале накачки использовался диодный лазер, у которого была возможность перестройки длины волны выходного излучения для точной подстройки в максимумы полос поглощения исследуемых образцов.

Во всех экспериментах для уменьшения тепловой нагрузки на образцы применялся импульсный режим накачки. В канале накачки использовался диодный лазер с длительностью импульсов излучения 1 мс, что было заведомо больше времени жизни состояния  ${}^4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в большинстве фторидных кристаллов. Импульсы накачки диодного лазера синхронизировались с импульсами генерации Nd:YAG-лазера, который применялся для возбуждения ЛИ. Частота следования импульсов Nd:YAG-лазера составляла 3 Гц, их длительность 7 нс. Регистрация спектров осуществлялась спектрометром на основе монохроматора МУМ-2, оборудованного ПЗС-линейкой. Управление экспериментом, регистрация результатов измерений и их усреднение осуществлялись с помощью компьютера.

## Результаты и обсуждение

В результате экспериментов были получены спектры поглощения образцов кристаллов  $\text{KYF:Nd}^{3+}$ ,  $\text{NYF:Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  как при воздействии излучения накачки (спектры поглощения из возбужденного состояния), так и без него (спектры из основного состояния). Эти спектры, зарегистрированные в спектральной области 190–240 нм, представлены на рис. 3. Цифрой 1

на рисунках обозначены спектры поглощения образцов при накачке состояний  ${}^4F_{3/2}$  (через состояния  ${}^4F_{5/2}$  ( ${}^2H_{9/2}$ )). Спектры поглощения образцов из основного состояния  ${}^4I_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  обозначены цифрой 2.

Как видно из рисунка, в спектрах при воздействии излучения накачки с оценочной плотностью 3–5  $\text{kW/cm}^2$  для всех образцов наблюдалось существенное приращение поглощения.

На рис. 3 отрезком  $\Delta$  со стрелками показана разница в интенсивности поглощения накачанных и ненакачанных образцов на длине волны 193 нм.

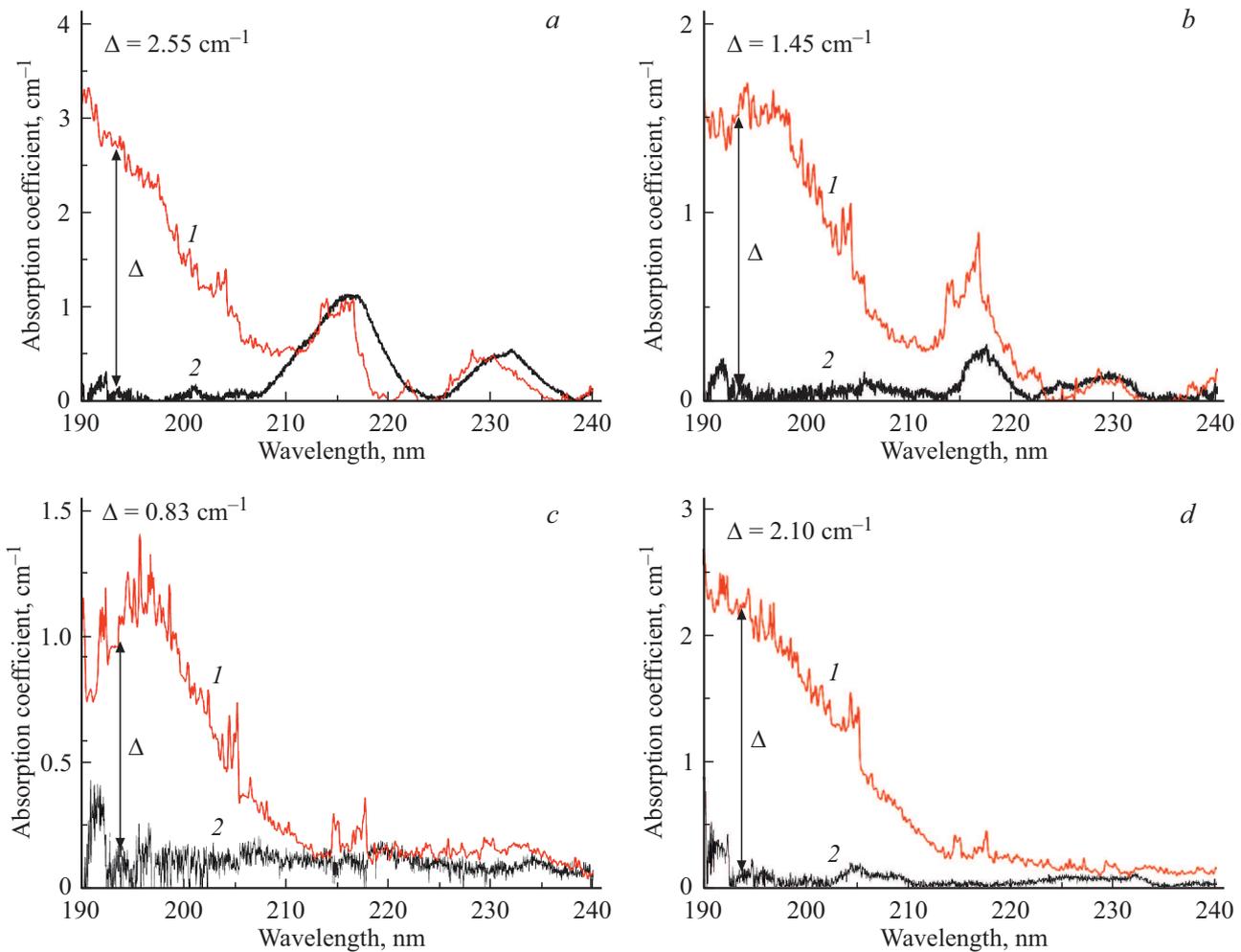
Наибольшее приращение интенсивности поглощения обнаружилось у образца  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  (рис. 3, а), которое составило около 2.55  $\text{cm}^{-1}$ .

Как видно из рис. 3, а–д, у исследованных здесь кристаллов изменения коэффициентов поглощения при накачке начинаются с длин волн 220–230 нм и возрастают при продвижении в коротковолновую область, причем с различной интенсивностью. Так, наименьшее приращение поглощения наблюдается у образца  $\text{KYF:Nd}^{3+}$  (рис. 3, с), которое, начиная с 230 нм, достигает максимума со значением в 1.2  $\text{cm}^{-1}$  при длине волны 197 нм. Далее при продвижении в коротковолновую сторону спектра интенсивность поглощения у этого кристалла уменьшается. В этом кристалле, по всей видимости, непростая структура уровней смешанной конфигурации  $4f^25d^1$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , у которой в области 155 нм имеется „провал“ спектре поглощения [2]. Этот „провал“ проявляется в том, что в области 193 нм образец кристалла  $\text{KYF:Nd}^{3+}$  при накачке состояний  ${}^4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  поглощает всего лишь с коэффициентом поглощения 0.83  $\text{cm}^{-1}$ .

У образцов кристаллов  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{NYF:Nd}^{3+}$  (рис. 3, б и д соответственно) приращение коэффициентов поглощения также наблюдается, начиная с 230 нм. При продвижении в коротковолновую сторону интенсивность приращения поглощения, судя по спектрам этих кристаллов, в области около 200 нм выходят на постоянное значение. При этом у образца кристалла  $\text{NYF:Nd}^{3+}$  приращение на 193 нм составляет 2.1  $\text{cm}^{-1}$ , у  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$  — около 1.45  $\text{cm}^{-1}$ . При этом доля поглощенной мощности накачки каждым из образцов составляла около 95 и 42% соответственно.

Проведенные эксперименты показали, что приращение поглощения при возбуждении состояний  ${}^4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  наблюдается у всех исследованных образцов. Как видно из рис. 3, а, лучший результат показал образец кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ , у которого приращение интенсивности поглощения при оценочной плотности возбуждения около 3–5  $\text{kW/cm}^2$  составило 2.55  $\text{cm}^{-1}$  при том, что в образце поглощалось всего 65% мощности накачки.

Такое поглощение областью в кристаллах, накачанной внешним лазерным излучением, может существенно ослабить излучение с длинами волн около 190–205 нм. Это свойство можно использовать для управления отмеченной спектральной областью, в частности областью около 193 нм, т. е. запереть ее.



**Рис. 3.** Спектры поглощения образцов: *a* —  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ , *b* —  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$ , *c* —  $\text{KYF}:\text{Nd}^{3+}$  и *d* —  $\text{NYF}:\text{Nd}^{3+}$  при накачке состояния  $^4F_{3/2}$  (1) и без накачки (2).  $\Delta$  — приращение поглощения образцов на длине волны 193 нм.

## Заключение

В результате проведенных экспериментов получены данные по спектрам поглощения из возбужденного  $^4F_{3/2}$ -состояния кристаллов  $\text{KYF}:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{NYF}:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrF}_2:\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  в спектральной области 190–240 нм с использованием источника сплошного спектра — ЛИ в воздухе. Общий вид полученных спектров хорошо согласуется с данными по кристаллу  $\text{NYF}:\text{Nd}$  из работы [21]. На полученных спектрах продемонстрирована возможность использования фторидных кристаллов, активированных ионами трехвалентного неодима, в качестве оптических затворов для лазерного излучения с длиной волны 193 нм с управлением внешним лазерным излучением ближнего ИК диапазона. Результаты проведенных исследований показывают, что кристаллы монофторидов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  (в сравнении с двойными кристаллами  $\text{KYF}$ ,  $\text{NYF}$ ), активированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , наиболее перспективны для применения в качестве СУОЗ. Кристалл  $\text{CaF}_2$  (хорошо всесторонне изученный, с отработанной технологией выращивания образцов

больших размеров — их выращивают до 300 мм в диаметре [22]), активированный ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , показал наиболее высокие характеристики приращения поглощения при накачке  $^4F_{3/2}$ -состояния. К тому же отметим, что чистый монокристалл  $\text{CaF}_2$  при использовании  $\text{ArF}$ -лазера может применяться в фотолитографии как материал для линз. Этот материал — прозрачный в ВУФ и стойкий к воздействию лазерного излучения 193 нм.

## Финансирование работы

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0050.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Dubinskii M.A., Cefalas A.C., Sarantopoulou E., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V.* // Opt. Commun. 1992. V. 94. N 1–3. P. 115. doi 10.1016/0030-4018(92)90417-P
- [2] *Kolia Z., Sarantopoulou E., Cefalas A.C., Nicolaidis C.A., Naumov A.K., Semashko V.V., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Dubinskii M.A.* // JOSA B. 1995. V. 12. N 5. P. 782. doi 10.1364/JOSAB.12.000782
- [3] *Van Pieterse L., Reid M.F., Wegh R.T., Soverna S., Meijerink A.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 4. P. 451131.
- [4] *Peijzel P.S., Vergeer P., Meijerink A., Reid M.F., Boatner L.A., Burdick G.W.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 045116. doi 10.1103/PhysRevB.71.045116
- [5] *Guyot Y., Guy S., Joubert M.F.* // J. Alloys Compd. 2001. V. 323–324. P. 722. doi 10.1016/S0925-8388(01)01059-3
- [6] *Lawson J.K., Payne S.A.* // JOSA B. 1991. V. 8. N 7. P. 1404. doi 10.1364/JOSAB.8.001404
- [7] *Fornasiero L., Kellner T., Kück S., Meyn J.P., Möbert P.E.-A., Huber G.* // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. N 1. P. 67. doi 10.1007/s003400050587
- [8] *Lindner R., Stamm U., Patzel R., Basting D.* // Microelectronic Engineering. 1998. V. 41–42. P. 75. doi 10.1016/S0167-9317(98)00016-1
- [9] *Aesa A.A., Walton C.D.* // Appl. Phys. A. Mater. Sci. Process. 2018. V. 124. N 6. P. 465. doi 10.1007/s00339-018-1859-z
- [10] *Blum S.E., Srinivasan R., Wynne J.J., Kisco Mt.* Patent US4784135, 1986.
- [11] *Dubinskii M.A.* // J. Mod. Opt. 1991. V. 38. N 11. P. 2323. doi 10.1080/09500349114552371
- [12] *Zharikov E.V., Lis D.A., Subbotin K.A., Dudnikova V.B., Zaitseva O.N.* // Phys. Pol. A. 2013. V. 124. N 2. P. 274. doi 10.12693/APhysPolA.124.274
- [13] *Akgul F.A., Gumu C., Er A.O., Farha A.H., Akgul G., Ufuktepe Y., Liu Z.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 579. P. 50. doi 10.1016/j.jallcom.2013.05.057
- [14] *Марфузин А.С.* Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 328 с.
- [15] *Dmitruk M.V., Kaminskii A.A.* // Soviet Physics JETP. 1968. V. 26. N 3. P. 531.
- [16] *Denks V., Savikhina T., Nagirnyi V.* // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 158. N 3. P. 301. doi 10.1016/S0169-4332(00)00009-X
- [17] *Williams R.T., Nagel D.J., Klein P.H., Weber M.J.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. N 10. P. 6279. doi 10.1063/1.328572
- [18] *Soifer L.M., Shakhnovich M.I., Chubenko A.I., Blank A.B.* // J. Appl. Spect. 1965. V. 2. N 1. P. 15. doi 10.1007/BF00658077
- [19] *Bezhanov V.A., Mikhailin V.V., Chernov S.P., Karimov D.N., Sobolev B.P.* // Opt. Spectrosc. 2006. V. 101. N 4. P. 571. doi 10.1134/S0030400X06100122
- [20] *Xue C., Yi K., Wei C., Shao J., Fan Z.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7283. P. 72831E. doi 10.1117/12.828661
- [21] *Guyot Y., Collombet A., Somatri T., Tkachuk A., Joubert M.-F.* // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. P. 174–178.
- [22] *Masada I., Nawata T., Inui Y., Date T., Mabuchi T., Nishijima E., Fukuda T.* // Proc. SPIE. 2006. V. 6154. P. 61542P. doi 10.1117/12.657249