

На правах рукописи

ШАПОЧКИН Григорий Михайлович

**СПЕКТРОСКОПИЯ ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ И
НАНОКЕРАМИК, АКТИВИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ, С
ПРИМЕНЕНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2009

Работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
профессор
Михайлин Виталий Васильевич

Официальные
оппоненты: доктор физико-математических наук
Махов Владимир Николаевич (ФИАН)

кандидат физико-математических наук
Рыбалтовский Алексей Ольгердович
(НИИЯФ МГУ)

Ведущая организация: Институт общей физики имени
А.М. Прохорова РАН, г. Москва

Защита состоится 17 июня 2009 года в 15 час. 00 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 501.001.45 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, НИИЯФ МГУ, 19 корпус, ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке НИИЯФ МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 15 мая 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 501.001.45 при МГУ имени М.В. Ломоносова
кандидат физико-математических наук

 Вохник О.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В настоящее время значительный практический и научный интерес вызывают поиск и разработка новых эффективных сцинтилляторов и активных сред лазеров для коротковолновой области спектра. Создание сцинтилляторов, активных сред твердотельных лазеров на основе широкозонных диэлектрических кристаллов и оптимизация их характеристик невозможны без понимания зонной структуры, природы центров свечения и механизмов передачи поглощенной энергии центрам свечения. Для изучения механизмов преобразования высокоэнергетических возбуждений в люминесценцию необходимо тщательное исследование оптических свойств кристаллов в области вакуумного ультрафиолета. Наиболее эффективным и удобным источником излучения для исследований в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) является синхротронное излучение (СИ), имеющее в данной области интенсивный непрерывный спектр излучения, высокую степень линейной поляризации и временную структуру в наносекундном диапазоне.

Фторидные кристаллы являются перспективными материалами для использования в качестве активных сред твердотельных лазеров. Помимо этого, широкозонные фторидные матрицы, активированные ионами редкоземельных элементов, используются в качестве модельных систем для изучения уровней энергии редкоземельных ионов, с помощью техники вакуумной спектроскопии. В частности особый интерес представляет активация фторидных матриц ионом Ce^{3+} . Межконфигурационные $5d \leftrightarrow 4f$ переходы иона Ce^{3+} , которые являются разрешенными по четности, обеспечивают эффективную люминесценцию в УФ области спектра в диапазоне 290÷450 нм. Люминесценция иона Ce^{3+} характеризуется временами высвечивания 25÷40 нс, что делает данные материалы пригодными для использования в качестве быстрых сцинтилляторов.

Физическими основаниями в пользу использования фторидных материалов в современной фотонике являются следующие утверждения:

1. прозрачность в широкой спектральной области 112÷1300 нм;
2. легкость введения в состав фторидов значительных (вплоть до 10^{21} см⁻³) концентраций активных редкоземельных ионов;
3. высокая теплопроводность фторидов;
4. лучшие механические свойства и высокая влагостойкость по сравнению с хлоридами и халькогенидами, обладающими широким окном пропускания.

Благодаря перечисленным преимуществам фториды, в основном в виде монокристаллов, успешно применяются для изготовления активных и пассивных элементов лазерных систем для медицины, экологии, информатики, в частности - элементов уникальных перестраиваемых лазеров. Основным недостатком кристаллов фторидов, препятствующим их более широкому использованию, является ярко выраженная спайность фторидных кристаллов. Чем чище и совершеннее кристалл, тем ниже у него механическая стойкость. Другим недостатком является трудность получения многих фторидов сложного состава в виде оптически однородных кристаллов. Разработка и получение элементов на основе фторидов для современных фотонных устройств, обладающих высокой радиационной стойкостью и повышенной оптической однородностью, обуславливает пути создания технологии оптической фторидной нанокерамики. Разработка оптической нанокерамики является одной из наиболее серьезных инноваций последних лет в области сцинтилляторов и лазерных материалов. Оптическая нанокерамика обладает рядом преимуществ, по сравнению с монокристаллами, а именно:

1. возможность изготовления элементов больших размеров;
2. улучшенные механические свойства;

3. возможность введения больших концентраций ионов-активаторов, при их равномерном распределении;

4. возможность получения оптических сред для составов, которые трудно или невозможно приготовить в виде монокристаллов (например, Y_2O_3).

Анализ развития тенденций современной фотоники показывает, что прогресс в этой области будет связан с разработкой устройств на основе фторидных материалов. Основаниями для этого являются фундаментальные свойства фторидов. Задача исследования спектрально-люминесцентных свойств фторидных кристаллов и нанокерамик, их зонной структуры, с применением синхротронного излучения, является весьма актуальной.

Целью диссертационной работы является изучение спектрально-люминесцентных свойств монокристаллов $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}$, $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$, а также фторидных керамик CaF_2 , BaF_2 и $BaF_2:Ce^{3+}$ с применением синхротронного излучения.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Создание лабораторной экспериментальной установки по УФ/ВУФ - спектроскопии твердого тела.
2. Экспериментальное измерение границ прозрачности исследуемых образцов с помощью лабораторной экспериментальной установки, созданной в рамках данной работы.
3. Экспериментальное изучение спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$ ($\rho_{Ce^{3+}} = 0.05, 2, 5, 20 \text{ мол.}\%$). Схематическое построение зонной модели монокристалла $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}:Ce^{3+}$.
4. Экспериментальное изучение спектрально-люминесцентных характеристик фторидных нанокерамик CaF_2 , BaF_2 , а также сцинтилляционной нанокерамики $BaF_2:Ce^{3+}$. Определение оптимальной концентрации иона

Ce^{3+} в $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, которая обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции иона Ce^{3+} .

5. Сравнение спектрально-люминесцентных свойств нанокерамик с монокристаллами того же состава. Оценка влияния эффекта диффузного отражения на спектрально-люминесцентные свойства нанокерамик.

Практическая ценность работы

Исследованные монокристаллы и фторидные нанокерамики обладают спектрально-люминесцентными свойствами, позволяющими использовать данные материалы в УФ/ВУФ-областях спектра, изготавливать на их основе оптические элементы, люминофоры, активные среды лазеров. Фторидная нанокерамика обладает рядом улучшенных спектрально-люминесцентных и физических свойств, что позволяет рекомендовать использовать ее в коротковолновой области спектра вместо монокристаллов. В частности, интенсивность цериевой люминесценции сцинтилляционной нанокерамики $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ в два раза превышает интенсивность люминесценции монокристалла того же состава.

Научная новизна

Впервые исследован полный комплекс спектрально-люминесцентных свойств серии монокристаллов $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, чистой матрицы и активированной ионом Ce^{3+} в широком диапазоне температур (от 10 до 300 К), при возбуждении синхротронным излучением. Проанализированы спектры люминесценции и временные характеристики свечения иона Ce^{3+} . Произведена оценка величины коротковолновой границы прозрачности кристалла. По экспериментально измеренным спектрам отражения и возбуждения люминесценции проанализированы зонные параметры матрицы и определена ширина запрещенной зоны $E_g \leq 11.5$ эВ. Результаты экспериментов позволили оценить энергетические положения $4f^{14}(^1S_0)$ и $4f^{13}5d$ уровней иона Lu^{3+} и основного $4f$ уровня Ce^{3+} относительно зон матрицы. Построена зонная модель кристалла $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$. В результате

измерения спектров пропускания активированных образцов, рассчитаны силы осцилляторов для экспериментально наблюдаемых $4f \rightarrow 5d$ полос поглощения иона Ce^{3+} . Показано, что данный монокристалл является пригодным для использования в коротковолновой области спектра.

Впервые в УФ/ВУФ - области спектра в широком диапазоне температур (от 10 до 300 К), при возбуждении синхротронным излучением, были экспериментально изучены образцы искусственных фторидных нанокерамик CaF_2 , BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, а так же образец природной оптической керамики CaF_2 Суранского месторождения (Южный Урал). В результате экспериментов для каждого образца произведен расчет интегрального выхода люминесценции, определены зонные параметры, величина запрещенной зоны, а так же граница прозрачности.

Впервые произведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств образцов нанокерамик CaF_2 и BaF_2 с аналогичными свойствами монокристаллов. Проанализировано влияние зернистой структуры нанокерамики на спектрально-люминесцентные свойства, и впервые дано теоретическое обоснование повышения интенсивности цериевой люминесценции керамики по сравнению с монокристаллом.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Создана и полностью автоматизирована лабораторная экспериментальная установка по УФ/ВУФ – спектроскопии твердого тела.

2. Построена зонная модель монокристалла $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$. Произведена оценка энергетических положений $4f^{14}(^1S_0)$ и $4f^{13}5d$ уровней иона Lu^{3+} и основного $4f$ уровня иона Ce^{3+} относительно зон матрицы. Построена энергетическая диаграмма $5d \rightarrow 4f$ переходов иона Ce^{3+} в матрице $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$.

3. Сцинтилляционная фторидная нанокерамика $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ обладает быстрой и эффективной люминесценцией иона Ce^{3+} , с временем затухания $\tau \sim 30$ нс. Время затухания кросслюминесценции в керамике BaF_2 со-

ставляет $\tau \sim 0.8$ нс. В области прозрачности матрицы зернистая структура нанокерамики приводит к проявлению эффекта диффузного отражения, которое может быть описано с помощью теории Кубелки-Мунка. Двукратное увеличение интенсивности люминесценции керамического образца $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, в сравнении с монокристаллом того же состава, может быть следствием проявления эффекта диффузного отражения. Зонная структура нанокерамик CaF_2 и BaF_2 остаются неизменными, при сравнении с монокристаллами того же состава.

Достоверность результатов

Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается отработанной методикой проведения измерений, а также тщательностью проведения эксперимента, с использованием современной высокочувствительной аппаратуры. Сбор и обработка экспериментальных данных осуществляются с помощью современных компьютерных методов автоматизации эксперимента.

Личный вклад диссертанта

Все изложенные в диссертации экспериментальные результаты были получены, обработаны и проанализированы лично автором. Измерения спектров пропускания, а так же части спектров люминесценции проводились на лабораторной экспериментальной установке по спектроскопии твердого тела, созданной лично автором диссертации. Все теоретические программные расчеты были самостоятельно выполнены автором.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ, сделаны 2 устных и 1 стендовый доклад на международных конференциях. Список основных работ приведен в заключительной части автореферата.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XVII Международная конференция по синхро-

тронному излучению «SR-2008» (г. Новосибирск, 2008); Международный молодежный научный форум «Ломоносов – 2008» (г. Москва, 2008); Международная научная конференция «Ломоносовские чтения – 2009» (г. Москва, 2009).

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 02.513.12.3029 «Нанокерамика на основе соединений с высоким светопропусканием в среднем ИК-диапазоне для когерентных и некогерентных источников излучения».

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитированной литературы (120 наименований). Работа изложена на 146 страницах и включает 67 рисунков и 6 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертации, формулируется цель работы, обсуждается новизна и практическая ценность полученных результатов, излагаются основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. Обобщены и систематизированы литературные данные о методе спектроскопии твердого тела с применением синхротронного излучения в ультрафиолетовой области (УФ) спектра и области спектра вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Приведены дисперсионные соотношения Крамерса – Кронига, использование которых является одним из косвенных способов получения диэлектрических констант через коэффициент отражения. Обсуждены факторы, влияющие на формирование квантового выхода люминесценции, а так же процесс переноса энергии электронного возбуждения. Рассмотрены электронная структура фторидных кристаллов, межконфигурационные $5d \leftrightarrow 4f$ переходы иона Ce^{3+} в фторидных кристаллах структуры

флюорит, фактор влияния кристаллического поля (КП) матрицы $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ на спектр $5d \leftrightarrow 4f$ переходов иона Ce^{3+} . Перечислены особенности экспериментальных исследований в УФ/ВУФ областях спектра, необходимые свойства оптических материалов для использования в этом диапазоне, факторы влияющие на прозрачность кристаллов, дан перечень наиболее используемых в настоящее время соединений. Представлены основные физические и спектральные свойства фторидной оптической нанокерамики. Описаны методы приготовления нанокерамики. Детально рассмотрена структура строения нанокерамики, приведены характерные размеры зерен, субзерен и межзеренных границ. Обсуждена перспективность применения данного нового оптического материала в коротковолновой области спектра.

Во второй главе содержится подробное описание экспериментальных установок, на которых проводились измерения и исследуемых объектов. Изложена методика измерений и обработки экспериментальных результатов.

Подробно описано устройство лабораторной экспериментальной установки по УФ/ВУФ - спектроскопии твердого тела, созданной в рамках данной работы (рис.1). Установка выполнена на базе вакуумного монохроматора ВМР-2 (обратная линейная дисперсия 1.66 нм/мм), работающего в первом порядке дифракции. Оптическая схема первичного монохроматора ВМР-2 построена по кругу Роуланда. Вогнутая дифракционная решетка 600 шт/мм фокусирует излучение от входной щели на выходную щель. Радиус кривизны решетки 1 м. Рабочий диапазон ВМР-2 составляет 50÷320 нм. В качестве вторичного монохроматора используется МДР-4 с плоской дифракционной решеткой 1200 шт/мм., выполненный по схеме Черни-Турнера. Рабочая область МДР-4 в диапазоне 200÷1000 нм. В качестве источника излучения при построении экспериментальной установки

была выбрана дейтериевая лампа ДДС-400 с полым катодом, кварцевым окном КУ-1 и мощностью 400 Вт.

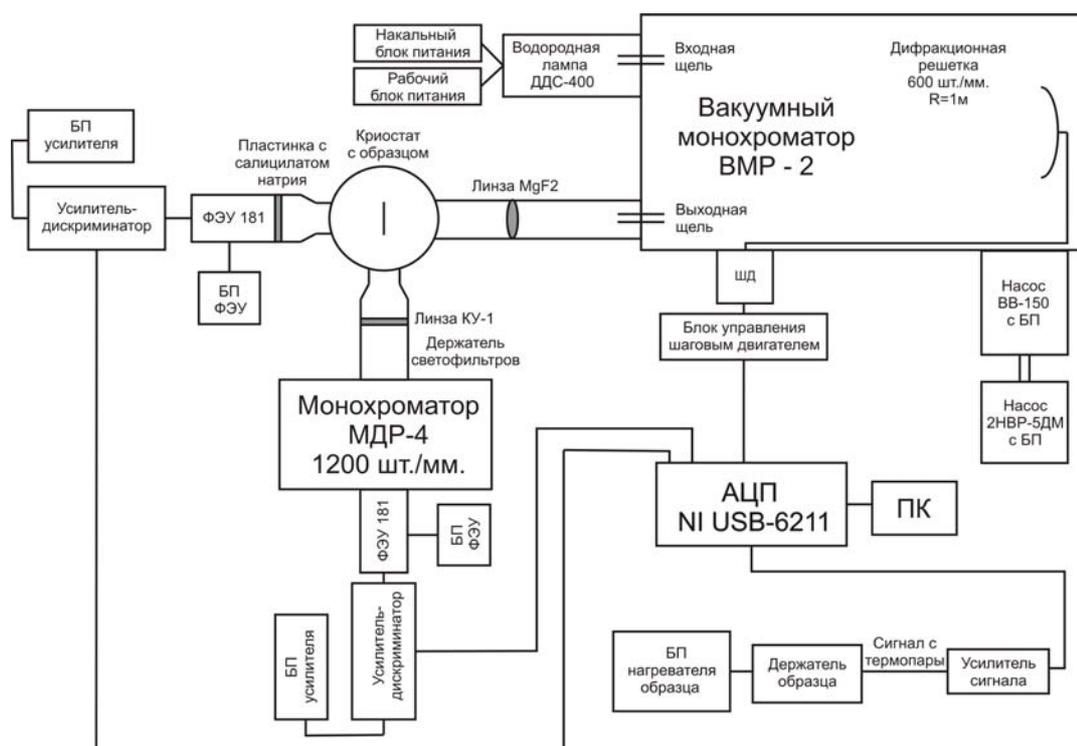


Рис. 1 Блок-схема лабораторной экспериментальной установки

Граница пропускания КУ-1 составляет 155 нм, что позволяет измерять спектры пропускания и возбуждения люминесценции в диапазоне 320÷155 нм. Установка полностью автоматизирована с помощью платы АЦП National Instruments NI USB-6211 и среды программирования LabView 8.0. Описаны методы построения системы регистрации оптического сигнала, работающей в режиме счета фотон, а так же системы сканирования по спектры. Реализованный на данной лабораторной установке способ автоматизации эксперимента является современным и позволяет проводить высокоточный эксперимент.

Приведено описание экспериментальной установки Superlumi (DESY, Гамбург, Германия), расположенной на канале синхротронного излучения (СИ) позитронного накопителя DORIS III.

Рассмотрены объекты экспериментальных исследований. Описана кристаллическая структура монокристаллов $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$, которые были получены в институте кристаллографии им А.В. Шубникова РАН.

Они выращивались по методу Бриджмена в графитовом тепловом узле, в активной фторирующей атмосфере. Данные кристаллы представляют собой хаотичный твердый раствор кубической симметрии ($Fm\bar{3}m$) со структурой флюорита, в котором катионы с разными зарядами (Na^+ , Lu^{3+} , Ce^{3+}) статистически занимают одинаковые позиции в узлах кристаллической решетки. Образцы фторидной нанокерамики CaF_2 , BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ были изготовлены в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова (ГОИ). Приготовление образцов CaF_2 и BaF_2 осуществлялось методом горячего прессования порошка. Прессование проводилось в высокотемпературной вакуумной печи К-4772 с использованием графитового нагревателя сопротивления и пресс-формы из жаропрочного молибденового сплава МВ-4МП, который позволяет работать при температурах до 1250 °С и давлениях до 250 МПа, с помощью гидравлического пресса ПСУ-50 с максимальным усилием 50 тонн. Приготовление фторидной оптической керамики $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ осуществлялось методом горячего формования предварительно выращенных в ИОФРАН монокристаллов.

В третьей главе изложены экспериментальные результаты спектроскопических исследований фторидных монокристаллов $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$, а так же фторидных нанокерамик CaF_2 , BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$. Глава состоит из двух параграфов, в каждом из которых представлены исследования определенной серии объектов.

В первом параграфе приводятся результаты исследования серии монокристаллов $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, чистой матрицы и активированной ионом Ce^{3+} . Измерения спектров люминесценции, возбуждения люминесценции, спектров отражения и кинетики затухания проводились на установке Superlumi (DESY, Гамбург, Германия), при температурах жидкого гелия и комнатной. Спектры пропускания в ближней ВУФ области, измерялись на лабораторной установке, при комнатной температуре. Впервые получен

полный ряд спектрально-кинетических характеристик данного монокристалла.

На рис. 2 представлен спектр поглощения $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$ ($\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 0.05 \text{ мол.}\%$). Наблюдается вся $5d$ -конфигурация иона Ce^{3+} . По сравнению со свободным ионом Ce^{3+} , положение первого максимума $5d$ -конфигурации в матрице $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ понижено на 2 эВ. Экспериментальные измерения показывают, что кристалл $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ имеет ВУФ-границу пропускания в районе $\lambda_{\text{гр}} \approx 9.5$ эВ. Для экспериментально наблюдаемых $4f \rightarrow 5d$ полос поглощения были рассчитаны силы осцилляторов переходов.

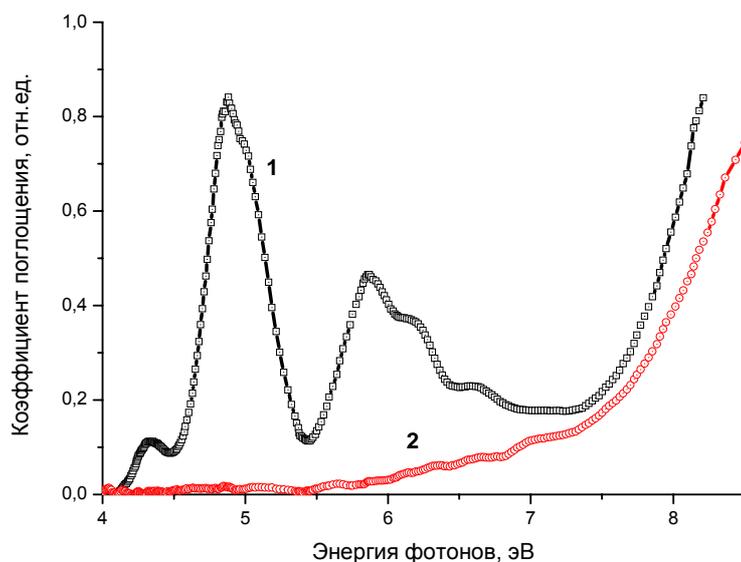


Рис. 2 Спектр поглощения $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$ (0.05 мол.%) (кривая 1) и чистой матрицы $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (кривая 2)

Для экспериментально наблюдаемых $4f \rightarrow 5d$ полос поглощения были рассчитаны силы осцилляторов переходов.

Полосы люминесценции исследуемой серии $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$ ($\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 2, 5, 20 \text{ мол.}\%$), измеренные при комнатной температуре, имеют гауссову форму и представлены на рис. 3. На графике видны широкие полосы свечения иона Ce^{3+} на 315 нм и 330 нм, природой которых являются переходы с нижних $5d$ -уровней в ионах Ce^{3+} на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ уровни основной конфигурации. Коротковолновая компонента дублета свечения соответствует $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ переходам, длинноволновая - $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ переходам. Перераспределение интенсивности между линиями дублета свечения иона Ce^{3+} , при повышении концентрации активатора, связано с эффектом перепоглощения

нию со свободным ионом Ce^{3+} , положение первого максимума $5d$ -конфигурации в матрице $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ понижено на 2 эВ. Экспериментальные измерения показывают, что кристалл $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ имеет ВУФ-границу про-

ния излучения. В области перекрытия спектров поглощения и

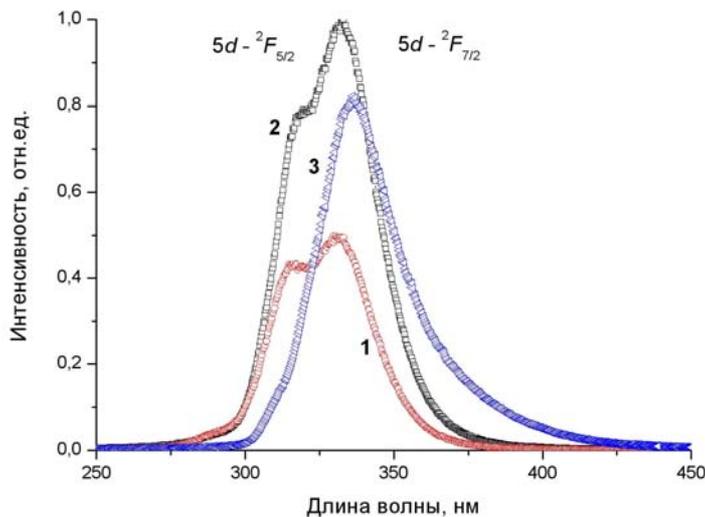


Рис. 3 Спектры свечения образцов $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$: 1 – 2 мол.%, 2 – 5 мол.%, 3 – 20 мол.%; $T=300\text{K}$; $h\nu_{\text{ex}}=6.7$ эВ

люминесценции, излучение, распространяясь по объему кристалла, может повторно поглощаться ионами активатора. С этим связано уменьшение интенсивности коротковолновой

компоненты дублета, с перераспределением интенсивности в пользу длинноволновой компоненты. Общий сдвиг максимумов полос люминесценции в длинноволновую область, с повышением концентрации активатора, также является следствием эффекта перепоглощения излучения. Увеличение концентрации активатора иона Ce^{3+} с 5 мол.% до 20 мол.%, сопровождается

общим спадом интенсивности люминесценции. Экспериментальные результаты по спектрам возбуждения люминесценции, отражения, поглощения и люминесценции монокристалла $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$, полученные в данной работе, позволили оценить величину запрещенной зоны $E_g \leq 11.5$ эВ матрицы, определить энергетическое положение компонент расщепленного $5d$ уровня иона Ce^{3+} (рис. 4), а также про-

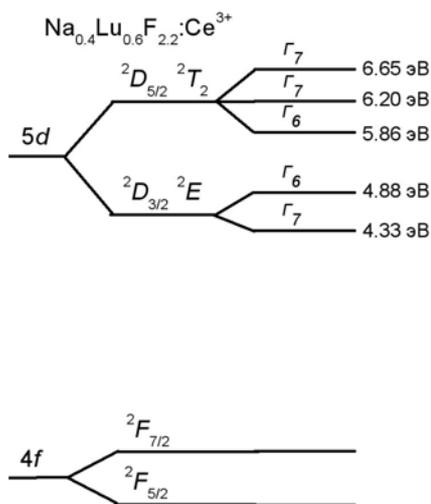


Рис. 4 Энергетическая диаграмма $5d$ уровней иона Ce^{3+} в $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$

известии оценку энергетических положений $4f^{14}(^1S_0)$ и $4f^{13}5d$ уровней иона Lu^{3+} и основного $4f$ уровня иона Ce^{3+} относительно зон матрицы. Схематически построена зонная модель монокристалла $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$.

Во втором параграфе представлены результаты экспериментально-го исследования оптических фторидных нанокерамик чистых матриц CaF_2 и BaF_2 . Также была исследована серия образцов сцинтилляционной нанокерамики $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 1.0 \text{ мол.}\%$) с различным содержанием активатора. С помощью лабораторной экспериментальной установки были измерены спектры пропускания всех образцов. Результаты показывают, что керамика CaF_2 ($\lambda_{\text{тр}} \approx 6$ эВ) имеет более длинноволновую границу пропускания, чем у монокристалла. Граница прозрачности керамики BaF_2 ($\lambda_{\text{тр}} \approx 8$ эВ) такая же смещена в длинноволновую область, в сравнении с монокристаллом. В спектрах пропускания серии нанокерамик $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ присутствует вся конфигурация $4f \rightarrow 5d$ переходов иона Ce^{3+} , наиболее хорошо выраженная для образца $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 0.03 \text{ мол.}\%$). Измерение спектров люминесценции иона Ce^{3+} серии нанокерамических образцов $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, при комнатной температуре показало, что максимальной интенсивностью люминесценции обладает образец с концентрацией иона Ce^{3+} $\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 0.12 \text{ мол.}\%$. Дальнейшее увеличение концентрации активатора ведет к общему спаду интенсивности люминесценции, вследствие проявления эффекта перепоглощения излучения. Спектр люминесценции данного образца был сравнен со спектром люминесценции монокристалла того же состава, которые были измерены, при одинаковых условиях (рис. 5). На спектре отчетливо виден дублет свечения иона Ce^{3+} , в следствии $5d \rightarrow ^2F_{7/2}, ^2F_{5/2}$ переходов. Спектральное положение максимумов полос свечения осталось неизменным, как и соотношение интенсивностей между полосами дублета. Значительным отличием двух спектров является то, что интенсивность люминесценции керамического образца в два раза превышает интенсивность люминесценции монокристалла. Вид кинетики затухания лю-

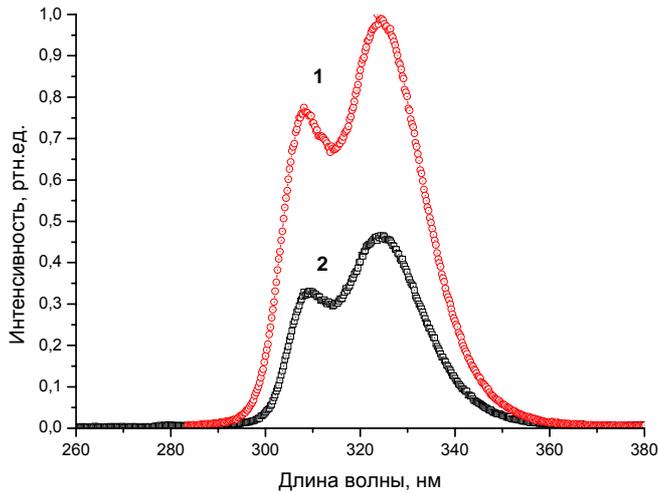


Рис.5 Спектры люминесценции нанокерамики (1) и монокристалла (2) $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (0.12 мол.%), $h\nu_{\text{ex}}=4.4$ эВ, $T=300$ К

тухания $\tau \sim 30$ нс. В результате эксперимента показано, что керамика $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ обладает быстрой и эффективной цериевой люминесценцией.

Измерение спектров отражения и возбуждения люминесценции нанокерамики $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ показало, что в области прозрачности матрицы проявляется эффект диффузного отражения. Анализ спектральных особенностей в спектре отражения нанокерамики $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ с помощью теории диффузного отражения Кубелки-Мунка, позволил оценить характерный размер рассеивающих частиц $d \sim 80 \div 100$ мкм. Данный результат показывает, что рассеяние света происходит как на самих зернах, так и на субзернах (блоках с малоугловыми границами), ограниченных дислокационными стенками. В результате эффекта диффузного отражения интенсивность люминесценции нанокерамики, в режиме наблюдения «на отражение», может увеличиться в два раза по сравнению с монокристаллом (рис. 5), так как увеличивается доля люминесцентных фотонов, попадающих в канал регистрации. Однако, рассеяние может оказывать и негативное влияние, при наблюдении люминесценции «на просвет», интенсивность люминесценции нанокерамики будет меньше, чем у монокристалла. Степень влияния эффекта диффузного отражения на спектральных характеристики материала определя-

минесценции иона Ce^{3+} в монокристаллическом и керамическом образцах, измеренной, при различных энергиях возбуждения, практически, одинаков. При энергии возбуждения $h\nu_{\text{ex}} = 4.1$ эВ, кинетика имеет экспоненциальный вид с временем за-

ется размерами дислокационных областей. С другой стороны, увеличение интенсивности люминесценции керамического образца может быть связано с тем, что керамика лишена межузельных напряжений, которые имеются в кристаллической решетке и играют роль дефектов.

Экспериментально исследованы спектры люминесценции, отражения и возбуждения люминесценции образцов фторидных нанокерамик CaF_2 , BaF_2 , а так же природной нанокерамики CaF_2 Суранского месторождения. Природой люминесценции чистых матриц CaF_2 и BaF_2 является свечение автолокализованного экситона, а так же кросслюминесценция, которые были измерены экспериментально. Экспериментальное измерение кинетики затухания, показало, что время затухания кросслюминесценции в керамическом образце BaF_2 составляет $\tau \sim 0.8$ нс.

В широком спектральном диапазоне произведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств нанокерамик CaF_2 , BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ с аналогичными свойствами монокристаллов того же состава. Сравнение показывает, что спектрально-люминесцентные свойства чистых керамических матриц не отличаются от аналогичных свойств монокристаллов, в то время как интенсивность люминесценции иона Ce^{3+} в керамике $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ в два раза превышает интенсивность люминесценции монокристалла. Учитывая, что фторидная нанокерамика обладает рядом улучшенных спектрально-люминесцентных и физических свойств, что позволяет рекомендовать использовать ее в коротковолновой области спектра вместо монокристаллов.

Основные результаты и выводы

1. Определены коротковолновые границы прозрачности монокристаллов $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{гр}} \approx 9.5$ эВ) и оптических нанокерамик CaF_2 ($\lambda_{\text{гр}} \approx 6$ эВ), BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{гр}} \approx 8$ эВ), с помощью созданной в рамках данной работы лабораторной экспериментальной установке по УФ/ВУФ - спектроскопии твердого тела. Керамические образцы CaF_2 , BaF_2 имеют более длинноволновые границы прозрачности, по сравнению с мо-

нокристаллами того же состава, что может быть вызвано образованием дефектов на межзеренных границах. В результате измерения спектров пропускания активированных образцов, рассчитаны силы осцилляторов для экспериментально наблюдаемых $4f \rightarrow 5d$ полос поглощения иона Ce^{3+} .

2. Кристаллы $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$, впервые исследованные методом люминесцентной спектроскопии, при возбуждении синхротронным излучением, в диапазоне температур от 10 до 300 К, обладают эффективной люминесценцией иона Ce^{3+} в области 300–450 нм, с временами высвечивания $\tau \sim 25$ нс. Определена оптимальная концентрация иона Ce^{3+} ($\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 5 \text{ мол.}\%$), обеспечивающая максимальную интенсивность люминесценции, превышение которой ведет к снижению интенсивности люминесценции вследствие эффекта перепоглощения излучения. Показано, что перераспределение интенсивности между линиями дуплета свечения иона Ce^{3+} в пользу длинноволновой компоненты, также вызвано эффектом перепоглощения излучения. По результатам экспериментов, проведенных на кристаллах $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$, определена величина запрещенной зоны $E_g \leq 11.5$ эВ, определено энергетическое положение компонент расщепленного $5d$ уровня иона Ce^{3+} , а также произведена оценка энергетических положений $4f^{14}(^1S_0)$ и $4f^{13}5d$ уровней иона Lu^{3+} и основного $4f$ уровня иона Ce^{3+} относительно зон матрицы. Схематически построена зонная модель монокристалла $\text{Na}_{0.4}\text{Lu}_{0.6}\text{F}_{2.2}:\text{Ce}^{3+}$.

3. Впервые проведены измерения спектров люминесценции, отражения и возбуждения люминесценции оптических нанокерамик CaF_2 , BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, а также природной нанокерамики CaF_2 Суранского месторождения, при возбуждении синхротронным излучением, в диапазоне температур от 10 до 300 К. Интегральные выходы экситонной люминесценции образцов природной керамики CaF_2 и искусственных керамик BaF_2 , CaF_2 составляют, соответственно, 15, 20 и 50% от интегрального выхода люминесценции люминофора ZnWO_4 , измеренного при тех же условиях. Опре-

делено, что оптимальная концентрации иона Ce^{3+} , обеспечивающая максимальную интенсивность люминесценции образца $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ составляет $\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 0.12 \text{ мол.}\%$. Результаты показывают, что интенсивность люминесценции иона Ce^{3+} данного образца нанокерамики $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 0.12 \text{ мол.}\%$) в два раза превышает интенсивность люминесценции монокристаллического образца того же состава. Экспериментальное измерение кинетики затухания, показывает, что нанокерамика $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ($\rho_{\text{Ce}^{3+}} = 0.12 \text{ мол.}\%$) обладает быстрой люминесценцией иона Ce^{3+} , с временем затухания $\tau \sim 30$ нс. Время затухания кросслюминесценции в керамическом образце BaF_2 составляет $\tau \sim 0.8$ нс.

4. Впервые произведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств фторидных нанокерамик CaF_2 , BaF_2 и $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ с аналогичными свойствами монокристаллов того же состава. Сравнение спектров отражения нанокерамик чистых матриц CaF_2 и BaF_2 , показало, что зонная структура вещества не изменяется, при переходе из монокристаллического в керамическое состояние. Анализ спектральных особенностей спектра отражения нанокерамики $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ в области прозрачности матрицы с помощью теории диффузного отражения Кубелки-Мунка, позволил оценить характерный размер рассеивающих частиц ($d \sim 80 \div 100$ мкм). Данный результат показывает, что рассеяние света происходит как на самих зернах, так и на субзернах (блоках с малоугловыми границами), ограниченных дислокационными стенками. В результате эффекта диффузного отражения интенсивность люминесценции нанокерамики, в режиме наблюдения «на отражение», может увеличиться в два раза по сравнению с монокристаллом, так как увеличивается доля люминесцентных фотонов, попадающих в канал регистрации. Степень влияния эффекта диффузного отражения на спектральные характеристики материала определяется размерами дислокационных областей.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

1. Каримов Д. Н., Кривандина Е. А., Жмурова З. И., Соболев Б. П., Бежанов В. А., Чернов С. П., Шапочкин Г. М. *Многокомпонентные фторидные оптические материалы для ультрафиолетового диапазона спектра. I. Монокристаллы твердых растворов $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R – редкоземельные элементы)* // Кристаллография. 2006. Т.51, №6. С.1075-1081.

2. Каримов Д. Н., Михайлин В. В., Чернов С. П., Шапочкин Г. М. *VУФ – спектроскопия кристаллов $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}$ активированных ионом Ce^{3+}* // Вестник МГУ. Физика. Астрономия. 2009. №2. С.37-40.

Тезисы:

1. Kamenskikh I., Karimov D., Kolobanov V., Mikhailin V, Spassky D., Shapochkin G., *VUV spectroscopy of Ce^{3+} doped $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}$* // DESY Annual Report 2007, P. 899-900.

2. Mikhailin V, Shapochkin G. *VUV spectroscopy of pure and Ce^{3+} doped $Na_{0.4}Lu_{0.6}F_{2.2}$* // XVII International Synchrotron Radiation Conference SR-2008, Novosibirsk, Russia, 15-20 June 2008, Digest reports, P. 7-2.

3. Михайлин В.В., Федоров П.П., Шапочкин Г.М. *Оптическая фторидная нанокерамика* // сборник тезисов Международной научной конференции «Ломоносовские чтения – 2009. Секция Физика», Москва, Россия, 16-25 апреля 2009, С. 19-22.

Подписано к печати 14.05.09
Тираж 100 Заказ 78

Отпечатано в отделе оперативной печати
физического факультета МГУ