

ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный Университет»

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

На правах рукописи

Омельков Сергей Иванович

**ВАКУУМНАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ И  
ЛАЗЕРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ  $\text{SrAlF}_5$ ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $\text{Ce}^{3+}$  И  $\text{Gd}^{3+}$**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., проф.

Пустоваров Владимир Алексеевич

Екатеринбург – 2011

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

**АЛЭ** — автолокализованный экситон

**ВУФ** — вакуумное ультрафиолетовое излучение

**КРС** — комбинационное рассеяние света

**РЛ** — рентгенолюминесценция

**ТСЛ** — термостимулированная люминесценция

**ФЛ** — фотолюминесценция

**ФЭУ** — фотоэлектронный умножитель

**FWHM** — Full Width Half Maximum (полная ширина на полувысоте)

**SAF** — SrAlF<sub>5</sub>

**SHG** — Second Harmonic Generation (генерация второй гармоники излучения)

**OTOR** — One Trap, One Recombination (один центр захвата, один центр рекомбинации)

**XUV** — eXtreme Ultra Violet, экстремальное ультрафиолетовое излучение, или ультрамягкое рентгеновское излучение

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	6
<b>1. СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ SrAlF<sub>5</sub> (аналитический обзор) . . . . .</b>	<b>13</b>
1.1. Кристаллографическая структура и свойства стронция-алюминия фторида . . . . .	13
1.1.1. Кристаллографическая структура . . . . .	13
1.1.2. Фононные спектры кристаллов SrAlF <sub>5</sub> . . . . .	16
1.2. Люминесценция примесных ионов в кристаллах SrAlF <sub>5</sub> . . . . .	18
1.2.1. Двухвалентные редкоземельные ионы: Eu, Sm, Yb . . . . .	19
1.2.2. Трехвалентные редкоземельные ионы: Ce, Pr . . . . .	23
1.3. Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы . . . . .	28
<b>2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ . . . . .</b>	<b>32</b>
2.1. Объекты исследования . . . . .	32
2.1.1. Образцы и их аттестация . . . . .	32
2.1.2. Комбинационное рассеяние с пространственным разрешением как метод аттестации образцов . . . . .	35
2.2. Методы экспериментального исследования . . . . .	41
2.2.1. Фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением . . . . .	42
2.2.2. Спектроскопия с использованием ультрамягкого рентгеновского излучения . . . . .	47
2.2.3. Время-разрешенная лазерная спектроскопия . . . . .	48
2.2.4. Катодолюминесценция, рентгенолюминесценция и метод термостимулированной люминесценции. . . . .	49
2.2.5. Стационарная абсорбционная спектроскопия . . . . .	52

2.3.	Обработка экспериментальных данных и математическое моделирование . . . . .	53
2.3.1.	Обработка и представление экспериментальных данных . . . . .	53
2.3.2.	Модель обменных зарядов в расчете параметров кристаллического поля . . . . .	54
2.4.	Выводы по главе 2 . . . . .	56
<b>3.</b>	<b>ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА ОСНОВЕ ИОНОВ</b>	
	<b>Ce<sup>3+</sup> В КРИСТАЛЛАХ Ce<sup>3+</sup>:SrAlF<sub>5</sub> . . . . .</b>	<b>58</b>
3.1.	Внутрицентровая люминесценция ионов Ce <sup>3+</sup> . . . . .	60
3.1.1.	Спектры оптического поглощения и ФЛ . . . . .	60
3.1.2.	Лазерная спектроскопия с временным разрешением . . . . .	63
3.1.3.	Анализ спектров возбуждения ФЛ . . . . .	68
3.1.4.	Расчет эмпирических параметров ионов Ce <sup>3+</sup> . . . . .	73
3.2.	Расчет расщепления электронной 5d <sup>1</sup> -оболочки ионов Ce <sup>3+</sup> кристаллическим полем . . . . .	77
3.2.1.	Исходные данные и результаты расчета . . . . .	77
3.2.2.	Метод определения кристаллографической позиции иона Ce <sup>3+</sup> для «регулярных» центров ФЛ . . . . .	80
3.3.	Выводы по главе 3 . . . . .	82
<b>4.</b>	<b>ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ SrAlF<sub>5</sub> . . . . .</b>	<b>85</b>
4.1.	Люминесценция дефектов в кристаллах SrAlF <sub>5</sub> . . . . .	85
4.1.1.	Собственные дефекты в нелегированных кристаллах . . . . .	85
4.1.2.	Дефекты в кристаллах, легированных Ce <sup>3+</sup> . . . . .	90
4.1.3.	Дефекты в кристаллах, легированных Gd <sup>3+</sup> . . . . .	90
4.2.	Передача энергии от дефектов к редкоземельным центрам люминесценции . . . . .	95

4.2.1.	Передача энергии в кристаллах $\text{SrAlF}_5$ . . . . .	95
4.2.2.	Спектры ФЛ и передача энергии в кристаллах $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{VO}_3)_3$ . . . . .	99
4.3.	Выводы по главе 4 . . . . .	103
<b>5.</b>	<b>ЭКСИТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ</b>	<b>107</b>
5.1.	Люминесценция автолокализованных экситонов в чистых и легированных кристаллах $\text{SrAlF}_5$ . . . . .	107
5.1.1.	Люминесценция АЛЭ при возбуждении в области со- здания экситонов и межзонном возбуждении . . . . .	107
5.1.2.	Люминесценция АЛЭ при возбуждении электронным пучком . . . . .	111
5.1.3.	Люминесценция АЛЭ при возбуждении XUV-излуче- нием . . . . .	114
5.1.4.	Характеристика люминесценции АЛЭ в кристаллах $\text{SrAlF}_5$ . . . . .	118
5.2.	Передача энергии от электронных возбуждений к центрам люминесценции . . . . .	121
5.2.1.	Люминесценция ионов $\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ при возбуждении в области фундаментального поглощения . . . . .	121
5.2.2.	Температурная зависимость люминесценции кристал- лов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ при возбуждении XUV-излучением .	124
5.2.3.	Термостимулированная люминесценция ионов $\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ и рекомбинационный механизм передачи энергии.	125
5.3.	Выводы по главе 5 . . . . .	131
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> . . . . .	<b>133</b>
	<b>Список использованных источников</b> . . . . .	<b>137</b>

# ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Такие сложные фторидные кристаллы как  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$  и  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  уже используются в лазерной технике и обладают определенными преимуществами по сравнению с традиционными источниками ультрафиолетового излучения. В число преимуществ входят высокая конверсионная эффективность (до 47 %), широкая полоса излучения 281–315 нм и возможность использования в устройствах, основанных на применении ультракоротких импульсов (см. например [1]). Все это дало толчок к поиску новых материалов, легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , обладающих свойствами, которые позволят еще улучшить указанные выше характеристики. Важным преимуществом при этом является возможность накачки материала твердотельными лазерами и построения полностью твердотельных (all-solid-state) лазерных систем. В 1998 году в работе [2] был предложен метод спектроскопической аналогии для поиска материалов, легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , которые могут являться перспективными для построения таких систем. Для накачки рабочего кристалла предполагалось использовать четвертую гармонику лазера на иттрий-алюминиевом гранате, легированном ионами неодима. В результате проведенного в [2] поиска были выбраны кристаллы  $\text{SrAlF}_5$ , до этого известные как лазерные источники излучения в ближней ИК области при легировании ионами  $\text{Cr}^{3+}$  [3].

К настоящему моменту изучена структура кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  и получены первичные данные о люминесценции некоторых редкоземельных ионов в этой матрице. Однако многие их свойства, важные как с точки зрения лазерной генерации, так и с фундаментальной точки зрения, остаются неизученными. Так, в работах о структуре  $\text{SrAlF}_5$  (см. например [4, 5]) сообщается о наличии четырех неэквивалентных позиций иона  $\text{Sr}^{2+}$ , которые

замещаются редкоземельными ионами при легировании. Кроме того, для замещения трехвалентным активатором требуется зарядовая компенсация, обеспечение которой может происходить различными способами, в том числе локально. Это дает возможность образования нескольких неэквивалентных центров люминесценции при введении  $\text{Ce}^{3+}$  как ионов замещения  $\text{Sr}^{2+}$ . Также, совершенно неизученными остаются вопросы передачи энергии в этих кристаллах при межзонном возбуждении, процессы автолокализации экситонов, природа собственных дефектов кристалла и их взаимодействия с примесными центрами.

**Цель диссертационной работы** — комплексное исследование и установление закономерностей протекания процессов возбуждения, излучательной и безызлучательной релаксации центров фотолюминесценции (ФЛ) на основе ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , занимающих неэквивалентные позиции в кристалле  $\text{SrAlF}_5$ , а также изучение механизмов передачи энергии электронных возбуждений примесным центрам.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие основные задачи фундаментального характера с использованием методов люминесцентной время-разрешенной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии и вспомогательных методик:

1. Определить спектроскопические характеристики и установить число неэквивалентных центров ФЛ на основе ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ ;
2. С помощью моделирования расщепления электронной  $5d$ -оболочки кристаллическим полем провести идентификацию обнаруженных центров ФЛ;
3. Изучить механизмы и динамику процессов передачи энергии к примесным центрам при создании электронно-дырочных пар излучением,

лежащим в ультрамягкой рентгеновской области спектра;

4. Изучить люминесценцию собственных электронных возбуждений кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , установить роль и степень их участия в процессах возбуждения излучательных переходов в редкоземельных ионах  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ;
5. Установить роль и степень участия дефектов кристаллической решетки  $\text{SrAlF}_5$  в процессах возбуждения излучательных переходов в редкоземельных ионах.

### **Научная новизна.**

1. Впервые детально изучена люминесценция неэквивалентных центров ФЛ на основе ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , и установлено количество и спектроскопические характеристики этих центров.
2. В рамках модели обменных зарядов впервые произведен расчет расщепления электронных  $5d$ -оболочек для четырех различных неэквивалентных позиций ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающих ионы  $\text{Sr}^{2+}$  в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$ . Определены параметры кристаллического поля для такого замещения.
3. Впервые предложен и применен полуэмпирический метод получения данных о занимаемой кристаллографической позиции центров ФЛ, образованных редкоземельными ионами, в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются  $4f \rightarrow 5d$  переходы.
4. Впервые исследована ФЛ дефектов кристаллической структуры  $\text{SrAlF}_5$ , изучена их роль в процессах передачи энергии к редкоземельным ионам  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

5. Впервые определены характеристики люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ) в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$ , при возбуждении фотонами из вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) и ультрамягкой рентгеновской областей спектра.

**Научная и практическая значимость работы.** Диссертационная работа вносит вклад в понимание процессов, формирующих оптические и люминесцентные свойства различных неэквивалентных  $\text{Ce}^{3+}$ -центров фотолюминесценции в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , а также процессов создания, релаксации и преобразования энергии собственных низкоэнергетических электронных возбуждений. Результаты работы показывают возможные преимущества данных кристаллов как активной оптической среды для работы в УФ-диапазоне при накачке четвертой гармоникой лазера на иттрий-алюминиевом гранате (266 нм) и создают научную базу для последующих исследований лазерной генерации, что представляет интерес для практического применения  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  в лазерной технике.

Предложен метод для определения кристаллографических позиций ионов лантаноида, образующих неэквивалентные центры ФЛ. Он позволяет получить предварительные данные о кристаллографической позиции «регулярных» (т.е. находящихся в регулярных узлах решетки) центров ФЛ с помощью относительно простого расчета, без использования дорогостоящих экспериментальных методик. Этот метод может быть применен к кристаллам со сложной структурой, в которых ионы лантаноидов занимают несколько неэквивалентных позиций, а в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются  $4f \rightarrow 5d$  переходы.

Данные о люминесценции дефектов в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  могут быть использованы для разработки независимых высокочувствительных методов контроля качества при выращивании коммерческих кристаллов.

**На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

1. В спектрах оптического поглощения и возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  проявляется набор полос, соответствующих межконфигурационным переходам  $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$  в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ , расположенных в трех неэквивалентных кристаллографических позициях. В первых двух случаях («регулярные» центры) ионы  $\text{Ce}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Sr}^{2+}$  в регулярных узлах решетки, а компенсация заряда производится удаленным дефектом, не влияющим на расщепление  $5d$ -оболочки примесного иона. В третьем случае «возмущенный» центр ФЛ образован ионом  $\text{Ce}^{3+}$ , рядом с которым расположен дефект, служащий для компенсации избыточного положительного заряда примесного иона. Данный дефект существенным образом искажает кристаллическое поле, что отражается на расщеплении  $5d$ -подуровней  $\text{Ce}^{3+}$ .
2. Один из «регулярных» центров ФЛ, обозначенный (*c*), сформирован замещением иона  $\text{Sr}^{2+}$  ионом  $\text{Ce}^{3+}$  в позиции Sr-1. Аналогично, другой «регулярный» центр, обозначенный (*b*), сформирован замещением иона  $\text{Sr}^{2+}$  ионом  $\text{Ce}^{3+}$  в позиции Sr-3. Вывод об этом сделан с помощью предложенного метода для определения кристаллографической позиции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  «регулярных» центров ФЛ, базирующегося на модели обменных зарядов.
3. В кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  при  $T < 100$  К обнаружена люминесценция автолокализованных экситонов, которая проявляется в спектрах ФЛ в виде широкой неэлементарной полосы, перекрывающей диапазон энергий 3,2–4,5 эВ. Автолокализация экситонов осуществляется в нескольких неэквивалентных узлах кристаллической решетки.
4. В легированных кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  передача энергии электронных

возбуждений к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  происходит по различным механизмам, эффективность которых значительно зависит от температуры. При низких температурах для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  характерен экситонный механизм передачи энергии, реализованный через образование связанных экситонов; для ионов  $\text{Gd}^{3+}$  рекомбинационный механизм эффективен во всем диапазоне температур 5–300 К.

**Личный вклад автора.** Постановка задач и определение направлений исследования были проведены совместно с научным руководителем. Подавляющая часть экспериментов на канале ВУФ-спектроскопии (станция SUPERLUMI) и на канале BW3 (спектроскопия в области мягкого рентгеновского излучения) в лаборатории синхротронного излучения HASYLAB (DESY, Гамбург) выполнена лично автором. Эксперименты по лазерной спектроскопии и исследованию катодолюминесценции проведены совместно с сотрудниками Института физики университета г. Тарту (Эстония) И. Сильдосом, В. Кииском, Э. Фельдбахом. Расчет по методу обменных зарядов проведен совместно с М. Бриком, при этом автору принадлежит формулирование цели расчета, подготовка исходных данных и интерпретация результатов. Обработка, анализ и интерпретация всех экспериментальных данных, обобщение результатов, подготовка научных публикаций и докладов, формулировка выводов и защищаемых положений по диссертации принадлежат автору.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были доложены и обсуждены на следующих конференциях: VII Международной конференции по люминесцентным детекторам и преобразователям ионизирующего излучения — LUMDETR (Краков, Польша, 2009); XI Еврофизической конференции по дефектам в диэлектрических материалах — EURODIM (Печ, Венгрия, 2010); I Международной конференции по люминесценции лантаноидов — ICLL (Одесса, Украина, 2010); XVII Международной кон-

ференции по применению синхротронного излучения — SR-2008 (Новосибирск); Юбилейной научно-практической конференции ФТФ-60 (Екатеринбург, 2009); научных семинарах Института физики университета г. Тарту (Эстония, 2009, 2010).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 18 научных работах, из них 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, 7 статей в сборниках научных трудов и материалов конференций и 5 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 149 страниц, включая 57 рисунков и 4 таблицы, список цитируемой литературы из 98 наименований.

Работа выполнена в соответствии с госбюджетной темой кафедры экспериментальной физики УрФУ (№3925 «Исследование физических свойств и структуры материалов различной природы при воздействии на них корпускулярного и электромагнитного излучений»), поддержана грантом РФФИ № 05-02-16530-а, совместными проектами с Немецким электронным синхротроном DESY (проекты HASYLAB № 20080019, 20080119-ЕС), а также личным грантом, выделенным автору по программе международного сотрудничества DoRa 5 фондом Архимедес (Archimedes, Эстония), благодаря которому автор имел возможность стажировки и выполнения экспериментов в Институте физики университета г. Тарту под руководством д-ра М. Кирма в течение 2010–2011 годов.

# 1. СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{SrAlF}_5$ (аналитический обзор)

Кристаллы стронция-алюминия фторида на данный момент относительно малоизучены. Существует около четырех десятков работ, посвященных исследованиям структуры и некоторых люминесцентных свойств этих кристаллов. Хотя первые известные автору работы датируются 1971 г., большая часть работ была опубликована в течение последних 10–15 лет. Одним из основных выводов всех исследований является признание этого соединения перспективным материалом для создания твердотельных лазеров для УФ и ВУФ диапазонов.

## 1.1. Кристаллографическая структура и свойства стронция-алюминия фторида

### 1.1.1. Кристаллографическая структура

Несмотря на то, что большинство работ посвящено изучению структуры этих кристаллов, в литературе имеются разногласия, подробно описанные в [6]. В ранней работе [7] для описания кристалла  $\text{SrAlF}_5$  предложена пространственная группа симметрии  $I4$ . Указано также, что кристаллическая решетка может иметь суперструктуру вдоль оси  $c$ , и в этом случае группу  $P4$ . Обе эти группы не имеют центра инверсии. Основываясь на этих данных, в [8] показано, что это соединение может иметь сегнетоэлектрические свойства, и предположено, что температура фазового перехода в параэлектрическое состояние равна 685 К. Это сделало кристаллы  $\text{SAF}$  перспективным материалом для генерации второй гармоники (SHG) методом

преобразования частоты излучения на периодической полярной структуре (quasi-phase matching technique). Позже были получены достаточно убедительные экспериментальные доказательства наличия сегнетоэлектрических свойств [9–11], в том числе и реализация SHG на порошковых образцах. Однако, уточнение кристаллической структуры в работе [4], показало, что кристалл стронция-алюминия фторида имеет суперструктуру вдоль направлений [110] и [001] и принадлежит пространственной группе  $I4_1/a$ , содержащей центр инверсии, что исключает всякие ферроэлектрические свойства. Эту же группу симметрии указывают и авторы работ [5, 12, 13], посвященных получению и первичному спектроскопическому исследованию данных кристаллов, легированных двухвалентными редкоземельными ионами. Это утверждение также подтверждается экспериментально: изучение поляризационных спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектров показало наличие в кристалле центра инверсии [14]. В последующих работах той же группы авторов исследована температурная зависимость диэлектрической постоянной и электропроводности [15, 16] кристаллов, и выявлен фазовый переход при температуре около 715 К. В последних известных автору работах по изучению структуры SAF [6, 17], произведено всестороннее исследование кристаллов на предмет отнесения их к определенной пространственной группе и изучения фазового перехода. Проведены поляризационно-оптические исследования, измерения коэффициентов теплового расширения и двулучепреломления в широком температурном диапазоне. Измерен электромеханический коэффициент  $d_{33}$ , исследовались вторая оптическая гармоника, петля диэлектрического гистерезиса и оптическое качество кристалла. Для идентификации веществ выполнены рентгеноструктурные исследования. Показано, что при данных условиях роста получают кристаллы  $SrAlF_5$  с симметрией  $I4_1/a$ , не имеющие структурных фазовых переходов в области температур 100–800 К.

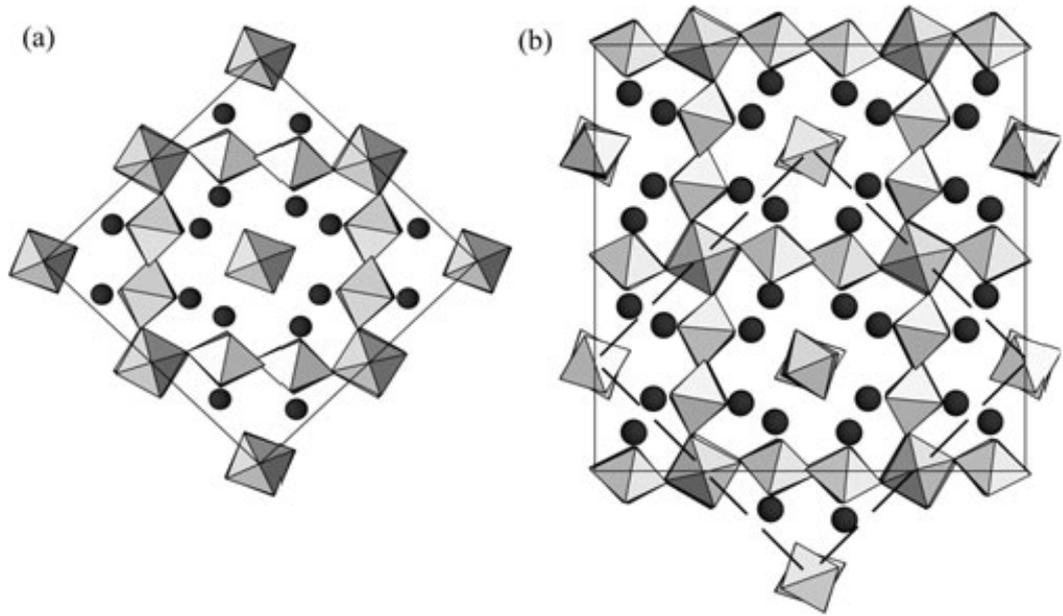


Рис. 1.1. Проекция элементарных ячеек  $\text{SrAlF}_5$  с симметрией  $I4$  (а) и с симметрией  $I4_1/a$  (б) вдоль направления  $[001]$ , по данным [14]. Черными сферами обозначены ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , ионы  $\text{F}^-$  расположены в вершинах октаэдров, ионы  $\text{Al}^{3+}$  — в их центрах.

Таким образом, противоречивость данных (в том числе и экспериментальных) показывает, что не исключается возможность существования как сегнетоэлектрической модификации кристаллов SAF, относящейся к пространственной группе  $I4$ , так и модификации с симметрией  $I4_1/a$ , не обладающей сегнетоэлектрическими свойствами. Вопрос о наличии либо отсутствии высокотемпературного фазового перехода между ними на данный момент остается открытым. В настоящей работе использовались образцы, подготовленные группой исследователей [6], поэтому их данные можно с уверенностью использовать для характеристики имеющихся кристаллов. На рисунке 1.1 изображены структуры с симметрией  $I4$  и с  $I4_1/a$ , предложенные для описания кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  различными авторами. В работе [18] приведен расчет из первых принципов зонной структуры кристалла  $\text{SrAlF}_5$  для группы симметрии  $I4$ , базирующийся на структурных данных [7]. Также рассчитаны некоторые линейно- и нелинейно-оптические характеристики.

Известна также еще одна структурная модификация этого кристалла, принадлежащая к моноклинной сингонии, однако данных о ней чрезвычайно мало [19], и в настоящей работе она не рассматривается.

Структурная модификация кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  с симметрией  $I4_1/a$  содержит шестьдесят четыре формульные единицы в тетрагональной элементарной ячейке с параметрами  $a = b = 1988,22$ ,  $c = 1432,24$  пм. Решетка имеет суперструктуру вдоль направлений  $[110]$  и  $[001]$ . Выделяют четыре неэквивалентных положения атомов стронция, пять положений атомов алюминия и 20 — фтора. Структура кристалла (см. рисунок 1.2), представляет собой каркас из слегка деформированных октаэдров  $\text{AlF}_6$  с ионами  $\text{Sr}^{2+}$ , расположенными в полостях каркаса. Окружение этих ионов имеет низкую симметрию, координационное число ионов стронция имеет значение 8 для позиции Sr-3 и 9 для остальных позиций [4]. Полная сводка кристаллографических данных по  $\text{SrAlF}_5$  при 290 К, включая длины всех связей металл-фтор, представлена в работе [4].

### 1.1.2. Фононные спектры кристаллов $\text{SrAlF}_5$

Вопрос о наличии центра инверсии в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  являлся важным для отнесения этих кристаллов к группе симметрии  $I4$  или  $I4_1/a$ , и, соответственно, для выяснения наличия ферроэлектрических свойств этого соединения. Работа [14] посвящена изучению фононных спектров кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , и определению наличия центра инверсии из этих данных. В статье представлены экспериментальные спектры поляризованного инфракрасного отражения (см. рисунок 1.3) и поляризованного комбинационного рассеяния света (КРС, рисунок 1.4). Подробнее явление КРС описано в пункте 2.1.2.1. Из теоретического анализа, приведенного в [14], следует, что при наличии центра инверсии в кристалле правила отбора для фононных переходов таковы, что одни и те же моды не могут наблюдаться одновре-

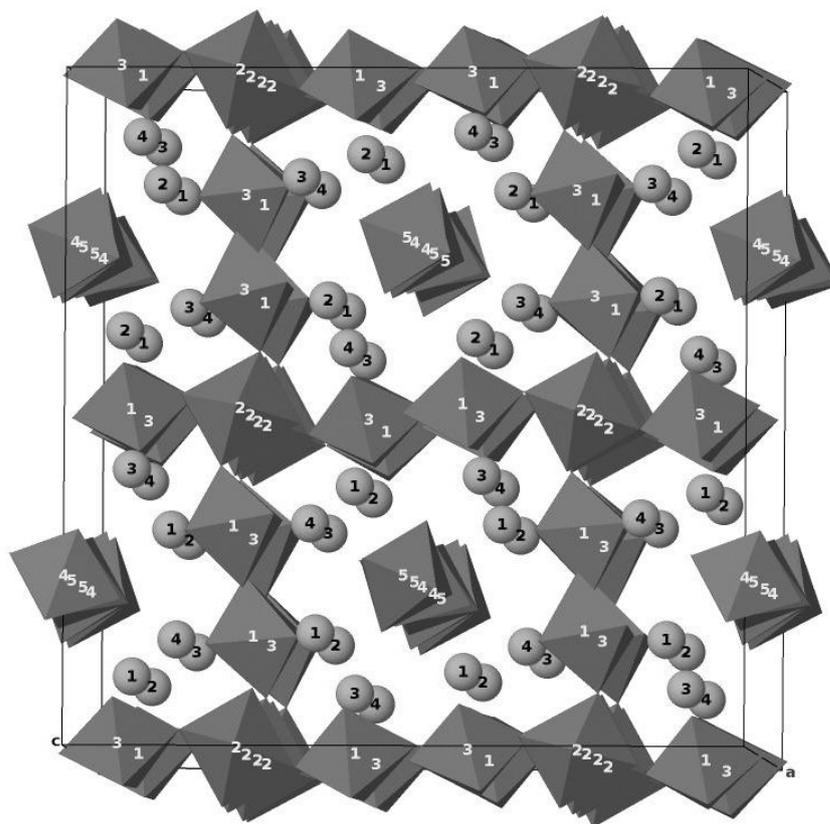


Рис. 1.2. Структура кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  с симметрией  $I4_1/a$ , вид вдоль кристаллографической оси  $c$ . Сферами обозначены ионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  расположены внутри деформированных октаэдров, в вершинах которых находятся ионы  $\text{F}^-$ . Цифрами обозначены номера кристаллографических позиций  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  по [4].

менно и в спектре КРС, и в спектре инфракрасного отражения, что и продемонстрировано авторами этой работы.

Спектры КРС кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , приведенные авторами [14], также могут быть использованы как эталонные для аттестации кристаллов этого соединения. Так как набор фононных мод, характерный для данного соединения, сильно зависит от структуры кристалла, отклонения в стехиометрии либо наличие других фаз будут проявляться и в спектре КРС [21]. Данный метод был применен и при аттестации кристаллов, исследованных в данной работе (см. параграф 2.1.2).

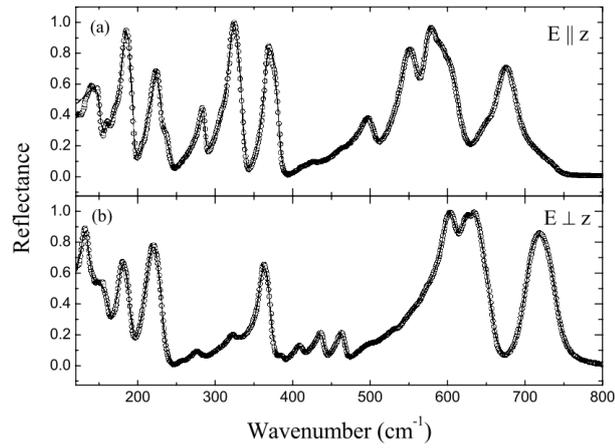


Рис. 1.3. Спектры инфракрасного отражения монокристаллов  $\text{SrAlF}_5$  в различной поляризации. (а) — вектор напряженности электрического поля параллелен оптической оси кристалла, (б) — перпендикулярен [14].

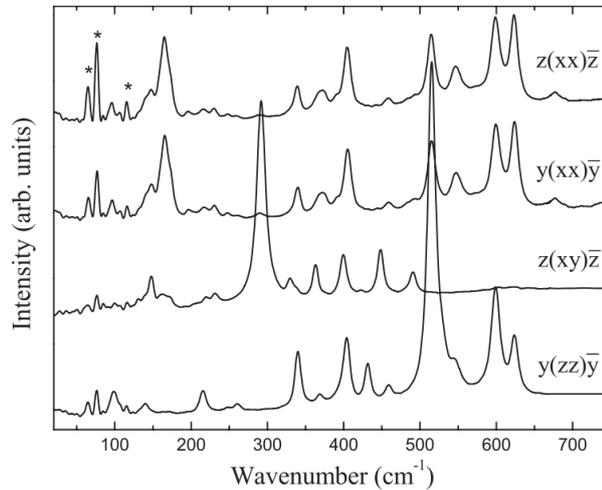


Рис. 1.4. Спектры комбинационного рассеяния кристалла  $\text{SrAlF}_5$  в различных геометриях эксперимента [14]. Символами ( $\star$ ) обозначены линии излучения лазера, не относящиеся к спектру КРС. Обозначения геометрии рассеяния даны по Порто [20]

## 1.2. Люминесценция примесных ионов в кристаллах

### $\text{SrAlF}_5$

Помимо работ о структуре и свойствах нелегированных кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  в литературе также представлены данные о люминесценции некоторых примесных ионов. Кроме редкоземельных ионов, подробно рассмотренных ниже, достаточно много работ посвящено иону  $\text{Cr}^{3+}$  [3, 22, 23]. В работе

[3] был получен лазер с перестраиваемой длиной волны на  $3d$  переходах в ионах  $\text{Cr}^{3+}$ . При этом авторы наблюдали люминесценцию только одного типа ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , несмотря на то, что существует несколько неэквивалентных позиций, которые может замещать этот ион. Впоследствии в [22] методом электронного парамагнитного резонанса было показано, что в данных кристаллах существует пять неэквивалентных позиций, занимаемых этим ионом. По всей видимости, только в одной из них формируется центр люминесценции, излучение которого не потушено и не перепоглощается другими центрами. На основании результатов этих работ в [2] был предложен метод спектроскопической аналогии для поиска лазерных материалов, легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . За основу метода был взят тот факт, что материалы, пригодные для построения лазеров на ионах  $\text{Cr}^{3+}$ , как правило, оказывались пригодными и для  $\text{Ce}^{3+}$ -лазеров. Данный метод позволил авторам [2] назвать такие материалы как  $\text{SrAlF}_5$  перспективными для разработки полностью твердотельных импульсных лазеров УФ-диапазона с регулируемой длиной волны.

### 1.2.1. Двухвалентные редкоземельные ионы: Eu, Sm, Yb

Ионы  $\text{Eu}^{2+}$  изоэлектронны с  $\text{Gd}^{3+}$ . Обычно в спектре ФЛ  $\text{Eu}^{2+}$  наблюдаются  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  переходы (см. например [24]), которые являются разрешенными и проявляются в спектре ФЛ в виде широких линий. Однако, поскольку  $5d$ -оболочка подвержена сильному расщеплению кристаллическим полем, энергия этих переходов очень сильно зависит от матрицы [25]. В некоторых соединениях, где кристаллическое поле достаточно слабое, положение наиболее низкоэнергетичного из  $4f^65d^1$  подуровней оказывается несколько выше, чем положение  $(4f^7)^6P_{7/2}$  подуровня. В этом случае ион релаксирует из  $4f^65d^1$  конфигурации в  $(4f^7)^6P_{7/2}$  состояние безызлучательно, после чего наблюдается люминесценция  ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$  перехода [26, 27]. Эти

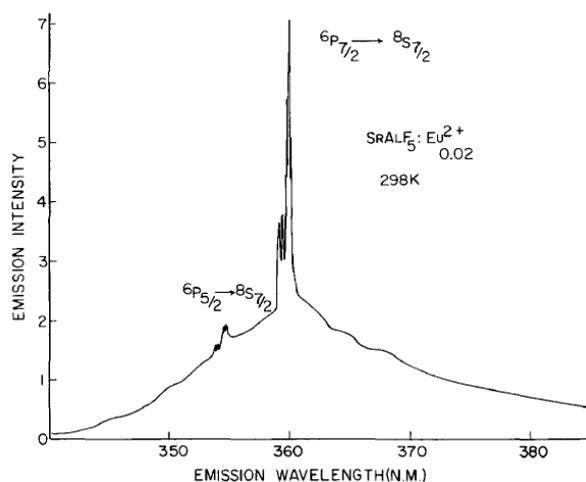


Рис. 1.5. Спектры ФЛ кристаллов  $\text{Eu}^{2+}:\text{SrAlF}_5$  (2 ат.%) при возбуждении светом с длиной волны 254 нм. Спектральное разрешение 0,05 нм [13].

переходы наблюдаются в виде узких пиков, которые очень похожи на характеристическую люминесценцию ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Так как расстояние между нижним уровнем  $4f^65d^1$  конфигурации и уровнем  $(4f^7)^6P_{7/2}$  невелико, при росте температуры растет вероятность обратного безызлучательного перехода в  $4f^65d^1$  конфигурацию, поэтому соотношение интенсивностей  $4f-4f$  и  $5d-4f$  переходов сильно зависит от температуры. Приложение давления вдоль одной из осей изменяет конфигурацию кристаллического поля, и также влияет на это соотношение [27].

Первые работы по спектроскопии примесных ионов в  $\text{SrAlF}_5$  касаются именно двухвалентных редкоземельных ионов. Авторы [13] получили и исследовали спектры ФЛ системы  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{AlF}_5$  ( $x = 0,00009-0,02$ , см. рисунок 1.5). В работе [28] показано, что полное замещение стронция европием происходит без изменения кристаллической структуры вещества, т.е. могут быть получены любые концентрации легирования (значения  $x$ ). Очевидно, что это обусловлено одинаковым зарядовым состоянием и очень близкими ионными радиусами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . В работе [5] приведены также данные о методе выращивания этих кристаллов, их спектры поглощения (рисунок 1.6) и возбуждения ФЛ.

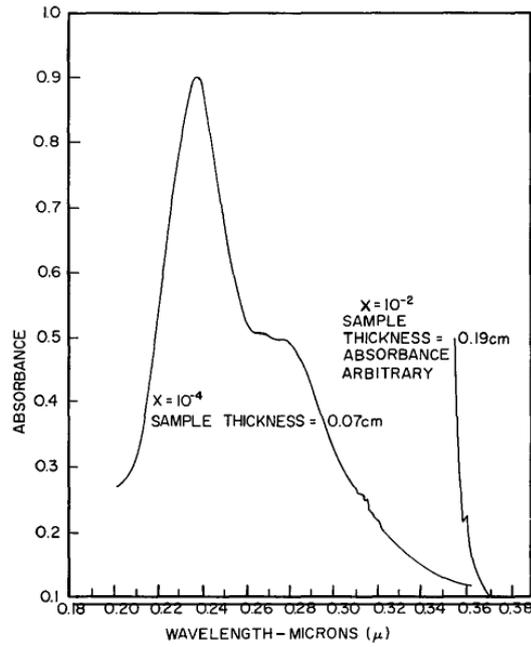


Рис. 1.6. Спектры поглощения кристаллов  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{AlF}_5$  (значения  $x$  указаны на рисунке) [5].

В спектрах ФЛ  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{AlF}_5$  [13] (рисунок 1.5) при возбуждении в полосы поглощения  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  независимо от концентрации примеси (исследованы значения до 2 %) наблюдаются как  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  переходы, так и  $(4f^7)^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ . Этот факт показывает, что относительная сила кристаллического поля невелика. Характерно, что постоянная затухания  $5d-4f$  полосы зависит от энергии излучения, т.е. полоса является неоднородной, и складывается из нескольких, принадлежащих разным центрам люминесценции. В работе [13] были получены и проанализированы спектры  $(4f^7)^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  излучения с высоким разрешением. В результате были идентифицированы 4 неэквивалентных центра ФЛ, образованных ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , замещающими ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , находящиеся в четырех неэквивалентных кристаллографических позициях.

Спектроскопическое исследование других двухвалентных редкоземельных ионов ( $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ) произведено в работе [12]. В спектрах поглощения кристаллов  $\text{Sm}^{2+}:\text{SrAlF}_5$  наблюдаются широкие полосы, соответствующие  $4f \rightarrow 5d$  переходам, и достаточно слабые линии около 465 и 375 нм, со-

ответствующие  $4f \rightarrow 4f$  поглощению. В спектрах ФЛ наблюдаются  $4f \rightarrow 4f$  переходы, причем сложная структура линий, так же как и в случае с  $\text{Eu}^{2+}$ , показывает наличие нескольких неэквивалентных центров ФЛ. Эта люминесценция эффективно возбуждается при облучении кристалла светом с энергиями фотонов, соответствующими  $4f \rightarrow 5d$  переходам. Такая картина (за исключением наличия неэквивалентных центров ФЛ) характерна для большинства широкозонных соединений, легированных двухвалентными ионами самария. В работе [29] изучено влияние давления на спектры ФЛ ионов самария. Отмечено наличие четырех неэквивалентных центров ФЛ. Также показано, что зависимость сдвига полос ФЛ от давления для разных центров различна. Если экстраполировать эти зависимости в область отрицательных давлений, то четыре полосы ФЛ, соответствующие четырем центрам, сольются в две. Физически «отрицательные давления» могут быть реализованы заменой ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ba}^{2+}$ , имеющие больший ионный радиус и, как следствие, расширяющие решетку. Структура смешанных кристаллов  $\text{Ba}_{0,43}\text{Sr}_{0,57}\text{AlF}_5$  отличается от структуры  $\text{SrAlF}_5$ , и имеет группу симметрии  $I4/m$  [4], в которой количество неэквивалентных позиций  $\text{Sr}/\text{Ba}^{2+}$  уменьшается до двух, т.е. в спектре должны наблюдаться только два неэквивалентных центра ФЛ, образованных ионами  $\text{Sm}^{2+}$ . Однако, существует способ «расширить» решетку с помощью нагрева, и таким образом достичь условий, эквивалентных «отрицательным давлениям», т.е. авторы [29] указывают на возможность фазового перехода при высоких температурах.

Ионы  $\text{Yb}^{2+}$  имеют полностью заполненную  $4f^{14}$  оболочку, поэтому первым возбужденным состоянием является  $4f^{13}5d^1$ -конфигурация. Если рассматривать  $4f$  и  $5d$  электроны в отдельности [30], то получится, что для каждого энергетического уровня, занимаемого  $5d$  электроном,  $4f^{13}$ -конфигурация может находиться в двух состояниях  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$ . С учетом возможности наличия нескольких неэквивалентных позиций

ионов  $\text{Yb}^{2+}$  в  $\text{SrAlF}_5$  спектр поглощения становится достаточно сложным, что и продемонстрировано в [12]. Спектр ФЛ этого кристалла содержит единственную широкую полосу, соответствующую переходу  $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}$ , спектр возбуждения которой повторяет спектр оптического поглощения. Данный переход является спин-запрещенным, его вероятность мала, и поэтому кинетика затухания ФЛ характеризуется постоянной  $\sim 70$  мкс [31].

Авторам [12] не удалось восстановить другие редкоземельные элементы (в том числе иттрий) до двухвалентного состояния при росте кристаллов.

### 1.2.2. Трехвалентные редкоземельные ионы: Ce, Pr

Единственной известной автору работой по спектроскопии ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{SrAlF}_5$  до начала настоящего исследования являлась статья [2], в которой был предложен метод спектроскопической аналогии для поиска лазерных материалов, легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , и кристаллы  $\text{SrAlF}_5$  были названы перспективными для разработки полностью твердотельных импульсных лазеров УФ-диапазона с регулируемой длиной волны.

На рисунке 1.7 представлена упрощенная энергетическая диаграмма, характеризующая положение полос в спектрах поглощения некоторых  $\text{Ce}^{3+}$ -содержащих фторидов относительно длин волн, на которых работают широко используемые частотно-квадрупольные неодимовые лазеры. Как видно из рисунка, всего четыре из представленных девяти кристаллов могут использоваться для возбуждения неодимовыми лазерами, один из них  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ . Его спектр поглощения представлен на рисунке 1.8, на котором также отмечены длины волн четвертой гармоники твердотельного  $\text{YAG}:\text{Nd}$  (266 нм) и эксимерного (248 нм)  $\text{KrF}$  лазеров. Исходя из представленного спектра, можно сделать вывод о том, что кристалл  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  является прекрасным поглотителем энергии указанного  $\text{Nd}$  лазера. Спектр люминесценции кристалла, возбужденного этим лазером, представлен на

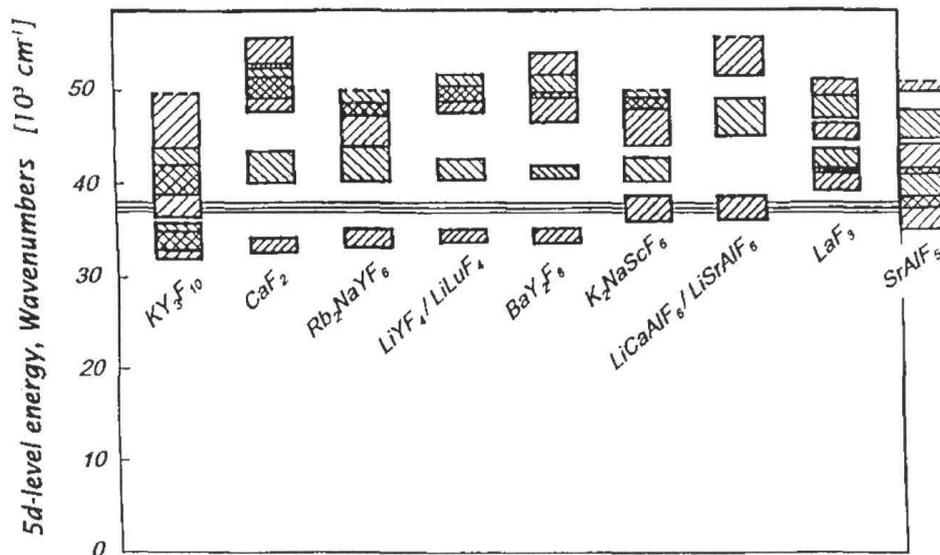


Рис. 1.7. Относительное расположение полос поглощения, образованных  $4f$ - $5d$  переходами  $\text{Ce}^{3+}$  в УФ-излучающих фторидах. Заштрихованные области характеризуют ширину полос на половине высоты (FWHM), перекрещивающиеся линии показывают перекрывание соседних полос. Три горизонтальные линии показывают длину волны четвертой гармоники трех выпускаемых промышленностью Nd лазеров: YAG:Nd (рабочая длина волны 1064 нм), YLF:Nd (1047 нм) и YAlO<sub>3</sub>:Nd (1080 нм) [2].

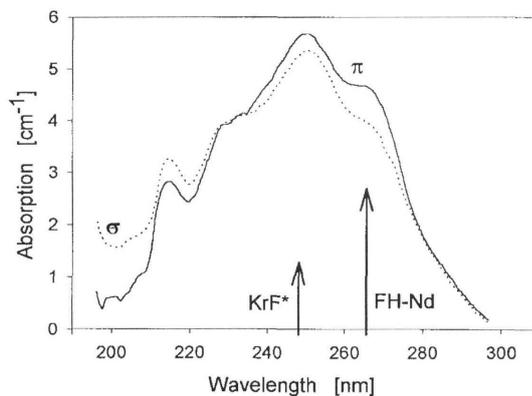


Рис. 1.8. Спектр оптического поглощения кристалла  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ . Разными линиями показаны спектры для разных поляризаций излучения [2].

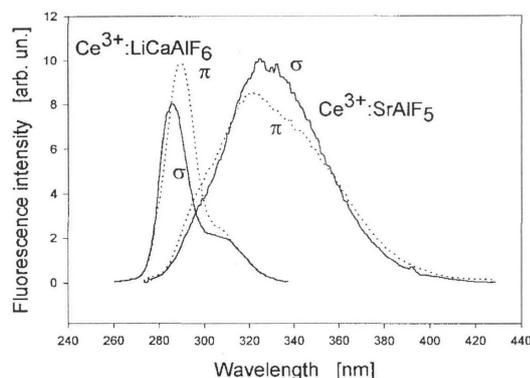


Рис. 1.9. Спектры поляризованной люминесценции кристалла  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (с концентрацией активатора 0,5 %), возбужденного излучением лазера YAG:Nd (266 нм). Для сравнения приведены спектры кристалла  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$  [2].

рисунке 1.9. Время затухания люминесценции по данным [2] составляет порядка 45 нс, кинетика хорошо аппроксимируется одной экспонентой. Полоса излучения гораздо шире, чем у кристалла  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ , что объясняется особенностями кристаллической структуры  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ . Спектр люминесценции перекрывает большую часть УФ региона, что говорит о несомненных перспективах дальнейших исследований данного кристалла и будущей возможности его использования для широкого круга задач. Стоит отметить, что хотя авторы [2] утверждают, что данная широкая полоса ФЛ принадлежит одному центру, и не уширена в результате перекрытия полос ФЛ нескольких неэквивалентных центров, никаких обсуждений, касающихся количества центров ФЛ, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , в работе не приводится.

Интерес к кристаллам  $\text{Pr}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  вызван способностью празеодима к каскадной эмиссии фотонов, возникающей в кристаллах с относительно слабым кристаллическим полем. При этом условии нижний уровень  $5d$ -конфигурации лежит выше, чем  $^1\text{S}_0$ -состояние  $4f^2$ -конфигурации. При возбуждении в  $5d$ -полосу поглощения происходит безызлучательная релаксация в  $^1\text{S}_0$ , а затем два последовательных излучательных перехода  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_j \rightarrow ^3\text{H}_4$ . Этот эффект используется для создания люминофоров с

квантовой эффективностью, превышающей 1 [32, 33]. Результаты исследований каскадной эмиссии фотонов ионов празеодима в кристалле  $\text{SrAlF}_5$  приводятся в работах [34–38]. В них представлены результаты измерений люминесценции кристаллов  $\text{Pr}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , возбуждаемой рентгеновским и синхротронным излучением с пределом энергий от 5 до 25 эВ при низких температурах до 10 К. Ширина линий в спектрах люминесценции  $\text{Pr}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  оказывается большей, чем в других материалах, активированных празеодимом, что связано с наличием в этом материале четырех неэквивалентных положений для празеодима, замещающего стронций. Так как  $\text{Pr}^{3+}$  замещает  $\text{Sr}^{2+}$ , требуется компенсация избыточного положительного заряда для обеспечения электронейтральности кристалла. В работе [37] изучается люминесценция  $\text{Pr}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при использовании дополнительного легирования магнием и натрием в качестве зарядовых компенсаторов. Заметно сильное влияние зарядового компенсатора на вид спектра люминесценции. При использовании магния локальная компенсация заряда приводит к меньшему искажению кристаллического поля и более слабому расщеплению  $5d$ -состояний центра ФЛ. При этом нижний уровень  $5d$ -конфигурации лежит выше, чем  $^1S_0$ -состояние  $4f^2$ -конфигурации, и, как следствие, условия для каскадной эмиссии фотонов улучшаются.

Работа [34] является единственной известной автору, в которой также затронут вопрос о собственной люминесценции  $\text{SrAlF}_5$  и механизме передачи энергии к ионам активатора при рентгеновском возбуждении (процесс 1, здесь и далее нумерация процессов идет по схеме на рисунке 1.10). После облучения в результате термализации горячих носителей заряда образуются автолокализованные экситоны (процессы 2а, 2b), что подтверждается наличием полосы ФЛ (процесс 3а) в районе 350 нм (см. рисунок 1.11), предварительно идентифицированной как свечение АЛЭ (также это свечение наблюдали авторы [35]). При низких температурах передача энергии ионам  $\text{Pr}^{3+}$

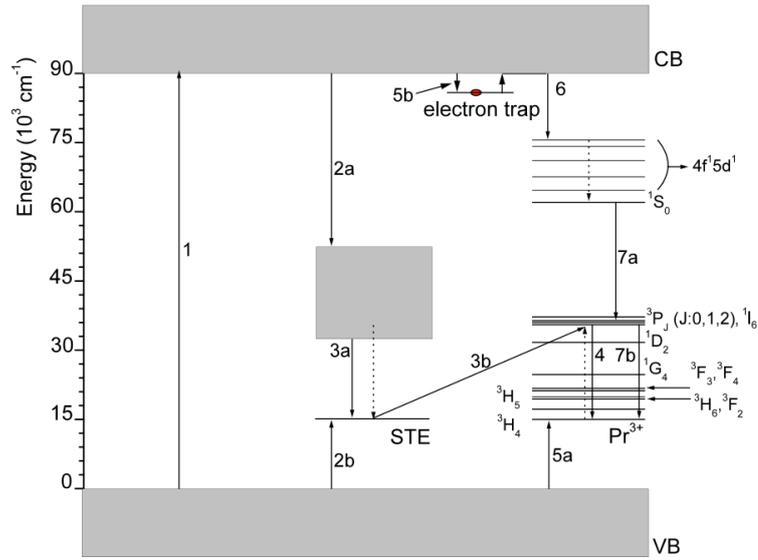


Рис. 1.10. Схематическая иллюстрация различных процессов возбуждения, излучения и передачи энергии в  $\text{Pr}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  [34]. STE — состояния автолокализованного экситона, CB — зона проводимости, VB — валентная зона. Пояснения к нумерованным процессам см. в тексте.

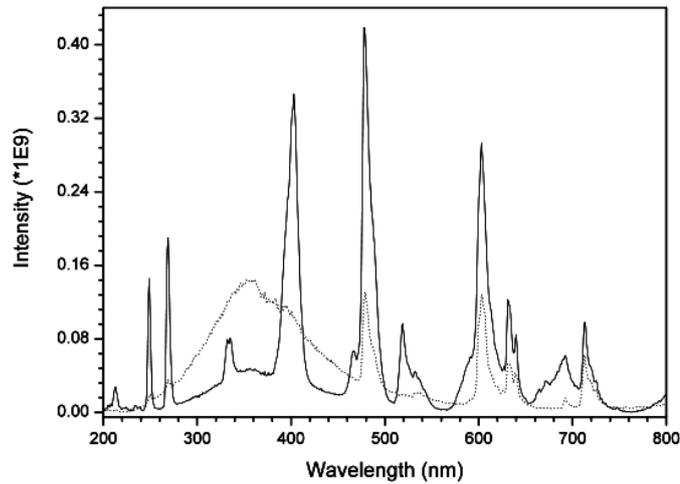


Рис. 1.11. Спектры рентгенолюминесценции  $\text{Pr}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при  $T=100$  К (пунктирная линия) и при  $T=350$  К (сплошная линия) [34].

малоэффективна. С ростом температуры повышается мобильность автолокализованных экситонов, растет вероятность взаимодействия АЛЭ с активатором. В результате такого взаимодействия АЛЭ передает свою энергию иону  $\text{Pr}^{3+}$ , однако ее хватает только чтобы перевести ион в  ${}^3P_j$ -состояние (процесс 3b). Это сопровождается ростом интенсивности  ${}^3P_j$ -полосы (про-

цесс 4) при отсутствии роста интенсивности  $^1S_0$ -полосы (процесс 7a). Также возможен процесс передачи энергии, вовлекающий ловушки носителей заряда. После облучения дырки захватываются на ионах  $\text{Pr}^{3+} + h^+ \rightarrow \text{Pr}^{4+}$  (процесс 5a), а электроны — на ловушках (процесс 5b). При температурах выше 150 К вероятность термического опустошения электронных ловушек становится существенной (процесс 6), что сопровождается захватом электрона ионом  $\text{Pr}^{4+}$  и каскадной эмиссией фотонов (процессы 7a, 7b).

Требуется заметить, что авторы работ [34, 35] не наблюдали полного температурного тушения люминесценции АЛЭ даже при комнатной температуре.

### 1.3. Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы

Таким образом, принимая во внимание аналитический обзор литературных источников, представленный в настоящей главе, а также сведения об имеющейся к настоящему времени совокупности экспериментальных и теоретических данных по спектроскопии кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , активированных ионами редкоземельных элементов, можно сделать следующие выводы:

1. В настоящее время имеется интерес к лазерным материалам, пригодным для реализации лазеров УФ диапазона с регулируемой длиной волны на основе ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Важным требованием к таким материалам является возможность накачки твердотельным лазером, выпускаемым промышленностью, и таким образом реализации полностью твердотельных (all-solid-state) лазерных систем. В настоящее время получены лазеры на таких материалах, как  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$  и  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$ . Перспективным материалом для реализации таких систем также является материал  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ .

2. Исследования последних 10–20 лет, посвященные кристаллам  $\text{SrAlF}_5$ , в основном касаются изучения и уточнения структуры этих кристаллов. Это вызвано наличием разногласий между исследователями, касающихся отнесения кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  к пространственной группе симметрии  $I4$  или к  $I4_1/a$ . Последние данные [6] говорят в пользу группы  $I4_1/a$ , однако большое количество исследований, в том числе экспериментальных, относящих эти кристаллы к группе  $I4$ , не позволяют полностью разрешить данные разногласия. Однако накоплено большое количество данных, и структуру кристаллов можно считать хорошо описанной. Главной особенностью структуры является наличие нескольких неэквивалентных позиций иона  $\text{Sr}^{2+}$  (два в группе симметрии  $I4$  и четыре в  $I4_1/a$ ), который замещается редкоземельными элементами при легировании.
3. Несмотря на то, что первые исследования кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  [13] посвящены именно спектроскопии редкоземельных ионов, в настоящее время имеется очень мало данных о люминесценции большинства этих ионов. Довольно хорошо изучена люминесценция только  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ , а также иона  $\text{Cr}^{3+}$ , не относящегося к редкоземельным. Все эти исследования подтверждают наличие как минимум четырех неэквивалентных позиций, занимаемых примесными ионами, и, соответственно, четырех центров ФЛ, образованных ими. Несмотря на высокую практическую важность исследований иона  $\text{Ce}^{3+}$ , имеющиеся спектроскопические данные не касаются вопроса наличия нескольких центров ФЛ, образованных этим ионом, не говоря уже об идентификации этих центров и определения их пригодности для лазерной генерации.
4. Не имеется практически никаких исследований собственных электрон-

ных возбуждений кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , а также механизмов передачи энергии электронных возбуждений примесным центрам (за исключением  $\text{Pr}^{3+}$ ).

5. Не имеется вообще никаких данных о спектроскопии собственных и радиационно-индуцированных дефектов в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$ , а также об их влиянии на процессы релаксации электронных возбуждений и передачи энергии в этих кристаллах.

На основании сформулированных выше выводов была определена цель настоящей работы — комплексное исследование и установление закономерностей протекания процессов возбуждения, излучательной и безызлучательной релаксации различных центров ФЛ на основе ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , занимающих неэквивалентные позиции в кристалле  $\text{SrAlF}_5$ , а также изучение механизмов передачи энергии электронных возбуждений примесным центрам.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие основные задачи фундаментального характера с использованием методов люминесцентной время-разрешенной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии и вспомогательных методик:

1. Определить спектроскопические характеристики и установить число неэквивалентных центров ФЛ на основе ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ ;
2. С помощью моделирования расщепления электронной  $5d$ -оболочки кристаллическим полем провести идентификацию обнаруженных центров ФЛ, определить параметры кристаллического поля для них;
3. Изучить механизмы и динамику процессов передачи энергии к примесным центрам при создании электронно-дырочных пар излучением, лежащим в ультрамягкой рентгеновской области спектра;

4. Изучить люминесценцию собственных электронных возбуждений кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , установить роль и степень их участия в процессах возбуждения излучательных переходов в редкоземельных ионах  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ;
5. Установить роль и степень участия дефектов кристаллической решетки  $\text{SrAlF}_5$  в процессах возбуждения излучательных переходов в редкоземельных ионах.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являются кристаллы  $\text{SrAlF}_5$ , номинально чистые и легированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . В работе использованы образцы, выращенные в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) [6].

#### 2.1.1. Образцы и их аттестация

Кристаллы  $\text{SrAlF}_5$  выращивались из расплава исходных компонент  $\text{AlF}_3$  (99.99 %) и  $\text{SrF}_2$  (99.99 %) при высоких температурах ( $\sim 1600$  К) авторами работы [6]. Ввиду высокой летучести  $\text{AlF}_3$  в процессе роста кристаллов по методу Бриджмена сублимацию подавляли избыточным давлением за счет наполнения ампул  $\text{N}_2$ , а также добавления в реактор  $\text{CF}_4$  (99.99 %) в качестве фтор-агента. В результате в ампуле создавалось избыточное давление более одной атмосферы. Все операции проводились в сухой камере, чтобы избежать кислородсодержащих примесей. Рост осуществляли в стеклографитовом контейнере, подвергнутом специальной обработке и помещенным в кварцевую ампулу. Последняя переносилась в двухзонную печь, градиент температуры вблизи фронта кристаллизации составлял 10–20 К/см при  $T \approx 1050$  К. При выращивании кристаллов, легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , в ампулу добавляли  $\text{CeF}_3$  или  $\text{GdF}_3$ . Концентрация примеси в расплаве составляла 0,5 или 1 ат. %.

Первичная аттестация образцов проведена в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) авторами работы [6]. Лаборатория обеспечивает контроль процессов кристаллизации и исследования опти-

ческого качества выращенных кристаллов, располагает современным оборудованием (резка, шлифовка, полировка) для изготовления и аттестации оптических элементов. Оптическое качество полученных прозрачных монокристаллов исследовалось с помощью поляризационного микроскопа «Axioskop 40 Pol» с объективами высокого разрешения и контрастности «Plan-Neofluar» (Zeiss). Структурные данные были получены с помощью рентгеновского автодифрактометра SMART APEX II с двухкоординатным CCD-детектором, на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении. Измерения проводились в пределах до  $2\theta_{max} = 58^\circ$ . Отклонения от стехиометрии исследовались с помощью рентгеноспектрального микрозондового анализатора (прибор фирмы JEOL). Анализ подтвердил, что выращенные кристаллы являются высоко-стехиометричными.

Исследованные образцы были выращены несколькими партиями в разное время. Первая партия состояла из номинально чистых кристаллов в виде полированных плоскопараллельных пластин  $10 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$  и кристаллов, легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  (0,5 ат.%)  $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$ . Во второй партии были кристаллы неопределенной формы со сколотыми поверхностями, легированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  (0,5 ат.%). В третьей партии были образцы  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (1 ат.%), имеющие форму параллелепипеда  $10 \times 8 \times 6 \text{ мм}^3$ .

В качестве метода аттестации для оценки оптического качества кристаллов также применялся метод абсорбционной спектроскопии. По данным [5] кристалл  $\text{SrAlF}_5$  практически не поглощает фотоны в области 170–7000 нм (0,17–7,3 эВ), однако нелегированные кристаллы первой серии в спектре оптического поглощения имеют ряд слабых полос в районе 2–4 эВ и фон, увеличивающийся с энергией фотонов (см. рисунок 2.1, кривая 1). Это свидетельствует о наличии либо дефектов, образовавшихся при росте кристалла, либо о наличии микровключений в кристалле, рассеивающих свет. В любом случае, оптическое качество образцов первой партии

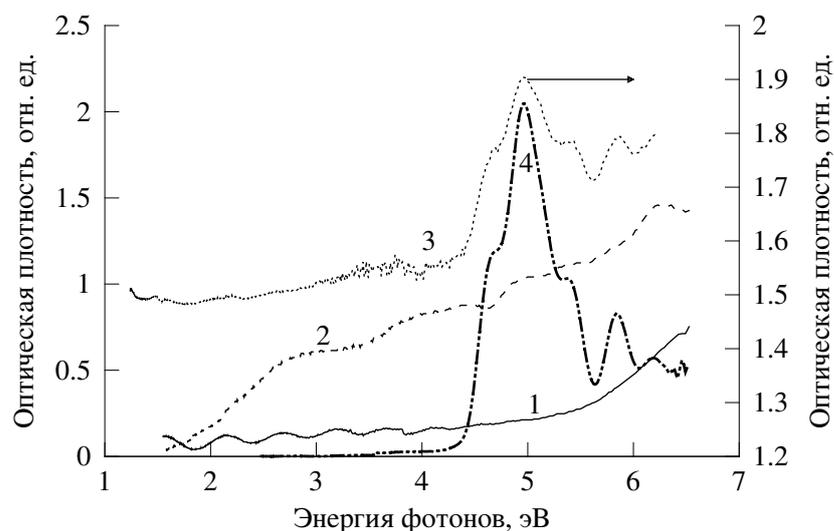


Рис. 2.1. Спектры поглощения нелегированных кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  первой партии (1),  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (0,5 ат.%) первой партии (2),  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (0,5 ат.%) второй партии (3) и  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (1 ат.%) третьей партии (4). Для кривых 1,2,4 оптическая плотность нормирована на толщину образца.

невысоко. Кристалл  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  первой партии имеет также высокий фон поглощения и отсутствие выраженных полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что свидетельствует о еще большей дефектности кристалла и о том, что содержание ионов  $\text{Ce}^{3+}$  может быть меньше, чем было в расплаве при росте кристалла. Образец  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  второй партии уже имеет серию полос поглощения в районе 4–7 эВ, похожих на полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из [2] (рисунок 1.8), что свидетельствует о его лучшем оптическом качестве. К сожалению, так как он не имел плоскопараллельных поверхностей, отражения на сколотых поверхностях привели к рассеиванию света, и соответственно, к высокому фону при измерениях. Это не дало оценить собственный фон поглощения в кристалле (на рисунке 2.1, кривая 3, спектр не нормирован на толщину образца). Образцы  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  из третьей партии лишены этого недостатка, что позволило наблюдать их высокую прозрачность в диапазоне энергий до 4,2 эВ.

Спектр отражения нелегированных кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  при  $T=10$  К

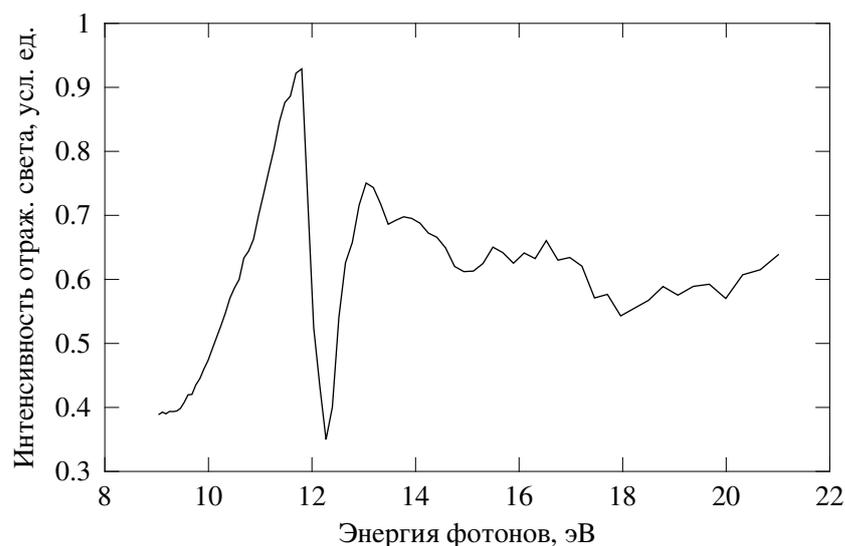


Рис. 2.2. Спектр отражения нелегированных кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  при  $T=10$  К.

представлен на рисунке 2.2. Оценка ширины запрещенной зоны  $\text{SrAlF}_5$ , определенная из этого спектра отражения, составляет  $E_g=12,3$  эВ, а пик  $11,76$  эВ, по видимому, соответствует экситонным состояниям. Эта оценка  $E_g$  согласуется с данными работы [34].

### 2.1.2. Комбинационное рассеяние с пространственным разрешением как метод аттестации образцов

Комбинационное (рамановское) рассеяние с пространственным разрешением является достаточно мощным инструментом аттестации кристаллов. В данном параграфе дано краткое описание сущности явления комбинационного рассеяния, описание установки комбинационного рассеяния с пространственным разрешением, использованной для аттестации имеющихся образцов, и результаты проведенной аттестации.

### 2.1.2.1. Эффект комбинационного рассеяния и установка комбинационного рассеяния с пространственным разрешением Renishaw

Представим, что на образец падает пучок электромагнитных волн определенного спектрального состава. На границе сред будет происходить рассеяние света. Рассеяние электромагнитной волны без изменения ее частоты называется рэлеевским. Однако спектр рассеянного света содержит кроме спектральных линий, характеризующих падающий на среду свет, дополнительные линии, симметрично расположенные с низкочастотной и высокочастотной сторон около спектральных линий первичного света. Системы этих дополнительных линий различны для различных веществ, и характеризуют частоты собственных резонансов среды. Это явление, обнаруженное в 1928 г. В. Раманом и К. Кришнаном в Индии и Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом в Советском Союзе, называется рамановским, или комбинационным рассеянием света (КРС). КРС наблюдается в различных средах — газах, жидкостях, кристаллах. Причиной изменения частоты рассеяния является комбинированный процесс, в результате которого под действием падающего светового кванта появляется другой световой квант и одновременно в среде происходит поглощение или освобождение определенной порции энергии (см. рисунок 2.3). Вообще говоря, эта энергия может быть связана с различными процессами: периодическим движением атомов в молекуле или кристалле около положения равновесия, переходами электронов с одного уровня на другой, так называемыми спиновыми волнами в магнитоупорядоченных средах, плазменными колебаниями в твердых телах и т. д. Однако обычно под КРС понимается появление дополнительных комбинационных линий, соответствующих изменениям во вращательном и колебательном движении атомов в молекуле или в кристаллической решетке. Поскольку в кристалле спектр колебаний решетки (фононный спектр)

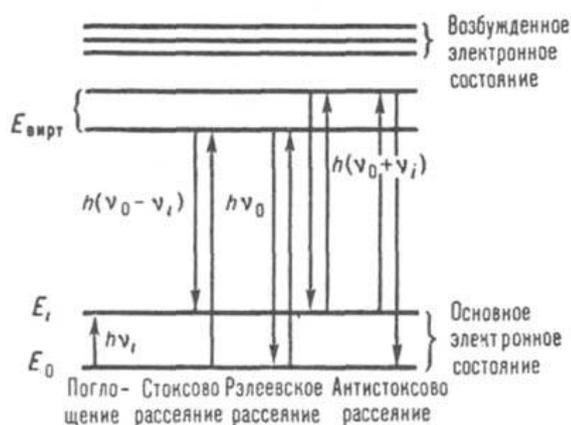


Рис. 2.3. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая эффект КРС.  $E_0$  — Основное колебательное состояние системы,  $E_i$  — возбужденное колебательное состояние,  $\nu_0$  — частота падающего света,  $\nu_i = (E_i - E_0)/h$  — частота, соответствующая энергии колебательного возбуждения,  $E_{\text{вирт}}$  — виртуальный энергетический уровень.

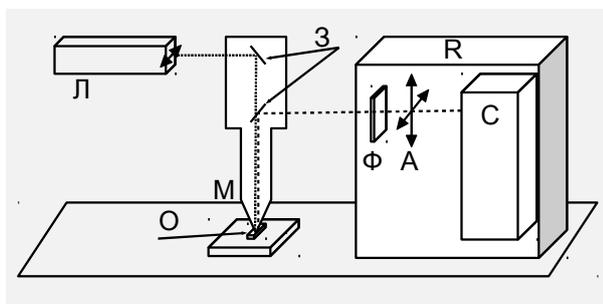


Рис. 2.4. Установка комбинационного рассеяния с пространственным разрешением Renishaw. Л — аргоновый лазер (стрелкой указано направление поляризации E-вектора), М — конфокальный микроскоп Leica, З — зеркала, О — образец, R — КРС-спектрометр Renishaw, Ф — интерференционный фильтр, А — анализатор поляризации рассеянного света, С — спектрометр. Ход лучей лазера и рассеянного света показаны различными штриховыми линиями.

существенным образом зависит от структуры кристалла, спектр КРС содержит информацию об этой структуре, и что более важно, о возможных отклонениях от этой структуры. По оси X в спектре КРС обычно откладывается разность между длиной волны падающего и рассеянного излучения, так как именно эта величина несет информацию об энергии соответствующих фононов.

Для получения спектров КРС исследуемых кристаллов был исполь-

зован спектрометр КРС с пространственным разрешением CLSM-Raman фирмы Renishaw (см. рисунок 2.4), расположенный в лаборатории КРС в Институте физики университета г. Тарту (Эстония). В качестве источника света в установке используется аргоновый лазер с длиной волны излучения 514,5 нм. Свет попадает на образец через конфокальный микроскоп Leica в виде узкого пучка с диаметром сечения 1 мкм. Микроскоп также позволяет наблюдение и регистрацию оптического изображения поверхности образца. Рассеянный свет выводится через тот же микроскоп под углом  $90^\circ$  к поверхности и с помощью зеркал выводится в спектральный анализатор. Для того, чтобы отраженное излучение лазера, а также рэлеевское рассеяние не влияло на спектры КРС, используется интерференционный фильтр, ограничивающий снизу спектральный диапазон значением  $90\text{ см}^{-1}$ . Анализатор поляризации, при необходимости устанавливаемый после фильтра, дает возможность выделять свет, поляризованный либо параллельно плоскости поляризации лазерного луча, либо перпендикулярно ей. Прошедший анализатор свет попадает на спектрометр, состоящий из монохроматора с решеткой 1200 штрихов/мм и CCD-камеры, суммарное спектральное разрешение системы не хуже  $2\text{ см}^{-1}$ .

#### **2.1.2.2. Спектры комбинационного рассеяния исследованных образцов с пространственным разрешением**

На рисунке 2.5, (а) изображена микрофотография участка образца нелегированного  $\text{SrAlF}_5$  из первой партии. Темная область — основной объем кристалла, светлая область соответствует микровключению в кристалл. Такие включения различных размеров (1–100 мкм) распределены по всему объему кристалла, они характерны для всех кристаллов первой серии. Спектры КРС были получены как в точках основного объема кристалла, так и во включениях (рисунок 2.5, б). Спектр основного объема кристалла

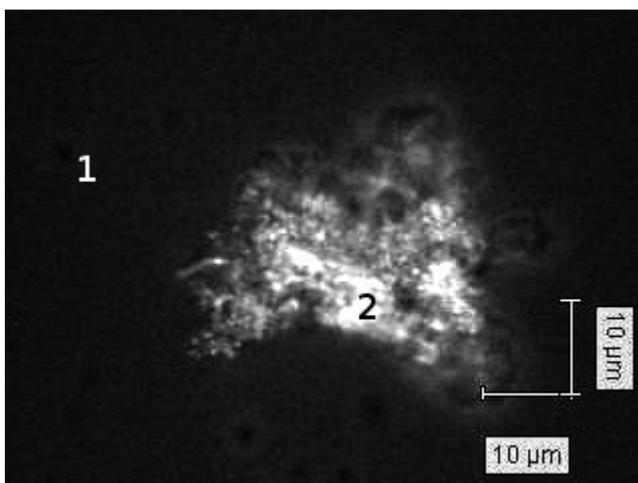
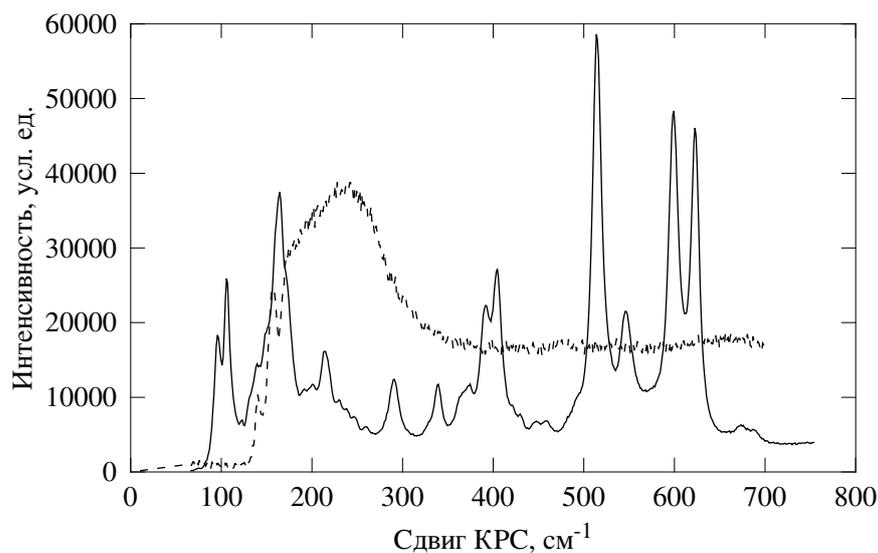
*a**б*

Рис. 2.5. Микрофотография включения в номинально чистом кристалле  $\text{SrAlF}_5$  из первой партии (а) и спектры КРС этого кристалла (б): в теле кристалла (в точке 1, непрерывная линия) и во включении (точка 2, пунктирная линия). Кривые записаны с разными экспозициями и не сравнимы по интенсивности.

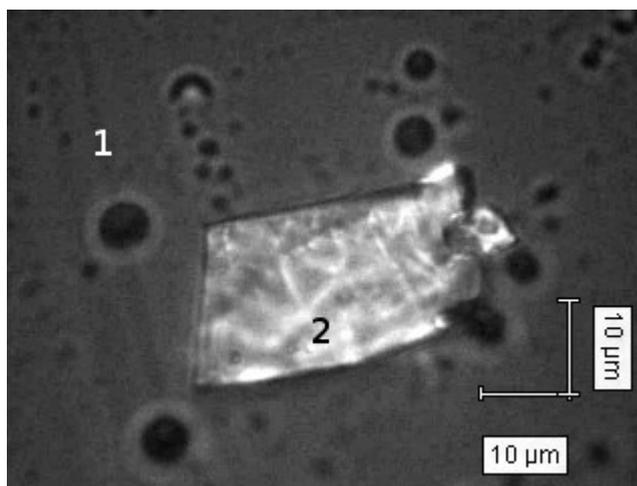
содержит те же линии, что и спектры КРС, представленные в работе [14]. К сожалению, отсутствие данных об ориентации оптической оси образца не позволило получить спектры КРС в той же геометрии, хотя была отмечена сильная зависимость распределения интенсивности линий от геометрии эксперимента. Совпадение положений линий с «эталонным» спектром из [14] (см. рисунок 1.4), а также отсутствие видимого их уширения свидетель-

свует о том, что сам кристалл в основном объеме действительно является соединением  $\text{SrAlF}_5$ . Однако, спектр включений не только не содержит тех же линий, что и основной кристалл, но вообще не имеет линейчатого фоновонного спектра. Это свидетельствует о том, что включения, скорее всего, не имеют выраженной кристаллической структуры и являются аморфными образованиями. Так как в ходе других экспериментов не было обнаружено отклонений от стехиометрии, эти включения, скорее всего, содержат тот же элементный состав, что и основное вещество.

Кристаллы  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  из второй партии также содержали микровключения (рисунок 2.6, а), но они уже не являлись бесформенными образованиями, а имели более выраженную форму, приближенную к параллелепипеду. Спектр КРС, полученный в этих включениях, отличается от спектра основной части кристалла только наличием фона, в то время как все пики, характерные для  $\text{SrAlF}_5$ , в спектре присутствуют. На основании этого можно сделать вывод, что кристаллы второй партии имеют включения не только того же элементного состава, что и основное вещество, но и той же кристаллической структуры, и отличаются от него только более низким оптическим качеством.

Данные люминесцентной спектроскопии, полученные на образцах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  первой и второй партии не отличаются, для выяснения чего было предпринято несколько специальных экспериментов. Поэтому можно заключить, что включения, обнаруженные в кристаллах первой партии, не участвуют в люминесцентных процессах в исследованной области энергий фотонов, а лишь поглощают и рассеивают свет, что и было обнаружено методом абсорбционной спектроскопии (см. параграф 2.1.1). В последующих главах не указывается, кристаллы какой партии изучались в том или ином эксперименте.

*a*



*б*

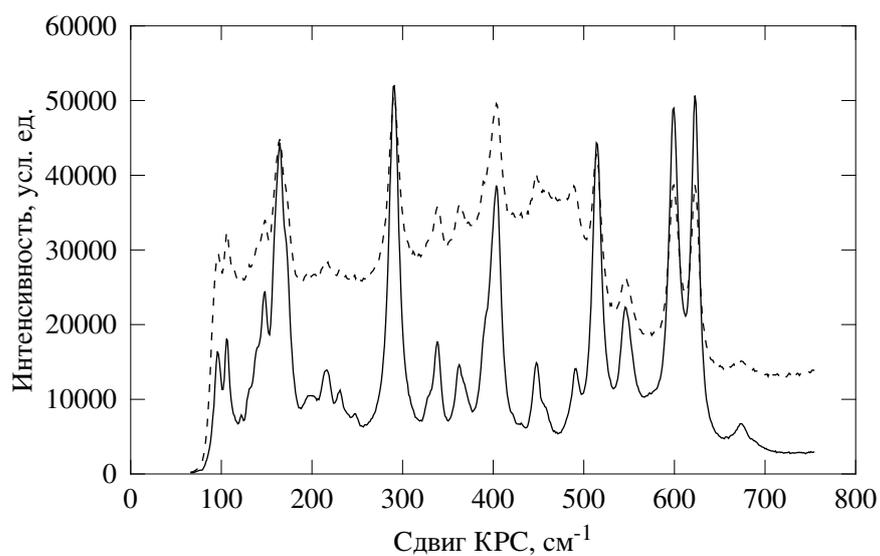


Рис. 2.6. Микрофотография включения в кристалле  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  из второй партии (а) и спектры КРС этого кристалла (б): в теле кристалла (в точке 1, непрерывная линия) и во включении (точка 2, пунктирная линия).

## 2.2. Методы экспериментального исследования

Экспериментальные результаты представленные в настоящей работе получены в различных российских и зарубежных научных центрах и лабораториях. Ниже приведем описание условий проведения экспериментов и исследовательских установок.

## **2.2.1. Фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением**

Фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением — один из основных инструментов исследования электронной структуры оптических центров в твердых телах, жидкостях и газах.

### **2.2.1.1. Установка фотолюминесцентной спектроскопии**

Для получения первичных данных о люминесценции кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  была использована установка фотолюминесцентной спектроскопии, находящаяся в лаборатории физики твердого тела кафедры Экспериментальной физики УрФУ. В процессе работы автором была произведена автоматизация установки [39]. После модернизации установка позволяет в автоматизированном режиме получать спектры ФЛ в диапазоне 1,5–6,0 эВ, спектры возбуждения ФЛ в диапазоне 2,5–6,2 эВ, температурные зависимости выхода ФЛ в диапазоне 90–480 К. Также возможно получение кинетики затухания ФЛ при возбуждении электронной пушкой МИРА-2Д, импульсным азотным лазером ЛГИ или электрическим разрядом, в указанном температурном диапазоне. Установка активно используется на кафедре Экспериментальной физики как для получения научных результатов, так и в учебном процессе [40]. При проведении настоящего исследования установка применялась для получения первичных данных по спектроскопии изучаемых кристаллов, для планирования экспериментов на станции SUPERLUMI и других установках.

### 2.2.1.2. Станция время-разрешенной люминесцентной ВУФ спектроскопии SUPERLUMI

Основная часть экспериментальных результатов, представленных в настоящей работе, получены на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) синхротрона DESY (Deutsche Elektronen Synchrotron) (г. Гамбург, Германия) [41, 42]. Станция SUPERLUMI обеспечивает широкие возможности для проведения исследований в области люминесцентной ВУФ-спектроскопии с временным и энергетическим разрешением. Станция расположена на канале синхротронного излучения накопителя DORIS III, имеющего длину орбиты 289,2 м. Импульсы синхротронного излучения имеют гауссову форму ( $\text{FWHM} = 120$  пс) с периодом повторения 192 нс. Исследуемые образцы помещались в рабочую камеру на медный кристаллодержатель продувного гелиевого криостата, обеспечивающего безмасляный сверхвысокий вакуум не хуже  $(2-6) \times 10^{-10}$  Торр, что гарантировало чистоту поверхности кристаллов при низкотемпературных экспериментах. Система регистрации позволяла проводить измерения кривых кинетики затухания люминесценции в различных спектральных точках при селективном фотовозбуждении от 3,7 до 35 эВ (35–335 нм), а также спектры люминесценции в диапазоне от 1,0 до 10,5 эВ (118–1240 нм) и спектры фотовозбуждения люминесценции в нескольких временных окнах шириной  $\Delta t$ , задержанных относительно импульса возбуждения на время  $\delta t$ . В настоящей работе использовались два независимых временных окна, первое из которых (с параметрами  $\Delta t_1, \delta t_1$ ) выделяло быстрый компонент кинетики затухания люминесценции, и второе (с параметрами  $\Delta t_2, \delta t_2$ ) выделяло медленный компонент кинетики. Параметры окон устанавливались исходя из формы кинетики затухания люминесценции. Одновременно с время-разрешенными спектрами регистрировался спектр без временного разрешения (время-интегрированный), а также спектр отражения (по отдельной оптиче-

ской схеме). На рисунке 2.7 приведена схема оптических измерений станции SUPERLUMI. Станция оборудована тремя монохроматорами. Для возбуждения люминесценции использовался первичный двухметровый вакуумный монохроматор, выполненный по схеме McPherson  $15^\circ$  с линейной дисперсией  $\sim 4 \text{ \AA}/\text{мм}$ . В монохроматор устанавливались дифракционные решетки покрытые алюминием (для энергетического диапазона 3,5–20 эВ) или платиной (5–35 эВ), при этом достигалось спектральное разрешение 0,32 и 0,25 нм соответственно. С целью исключения высших порядков дифракционных решеток на выходном окне монохроматора устанавливались фильтры из кварца или LiF. Оптическая схема первичного монохроматора обеспечивала размер пятна синхротронного излучения на образце  $4 \times 0,15 \text{ мм}^2$ . Стоит отметить, что спектральные свойства дифракционных решеток, фильтров и зеркал монохроматора деградируют в процессе их эксплуатации. Прежде всего, это связано с тем, что при интенсивном облучении синхротронным излучением происходят различные фотохимические реакции с участием атомов и молекул остаточного газа. Результаты, представляемые в настоящей работе, были получены на SUPERLUMI в нескольких календарно разнесенных экспериментальных сессиях и указанные особенности наблюдались и учитывались при анализе спектров.

Регистрация люминесценции в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра осуществлялась с помощью 0,3 м монохроматора-спектрографа Spectra Pro-308i (Acton Research Corporation, США, схема Черни-Тернера). Линейная дисперсия монохроматора для решетки 1200 штрихов/мм составляет 2,7 нм/мм. Оптические выходы спектрографа оборудованы фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) R6358P (Hamamatsu, Япония) или CCD-камерой Sony (Япония), охлаждаемой жидким азотом до температуры 90 К для достижения наилучшего соотношения сигнал/шум. Типичное время экспозиции при использовании CCD-камеры составляло

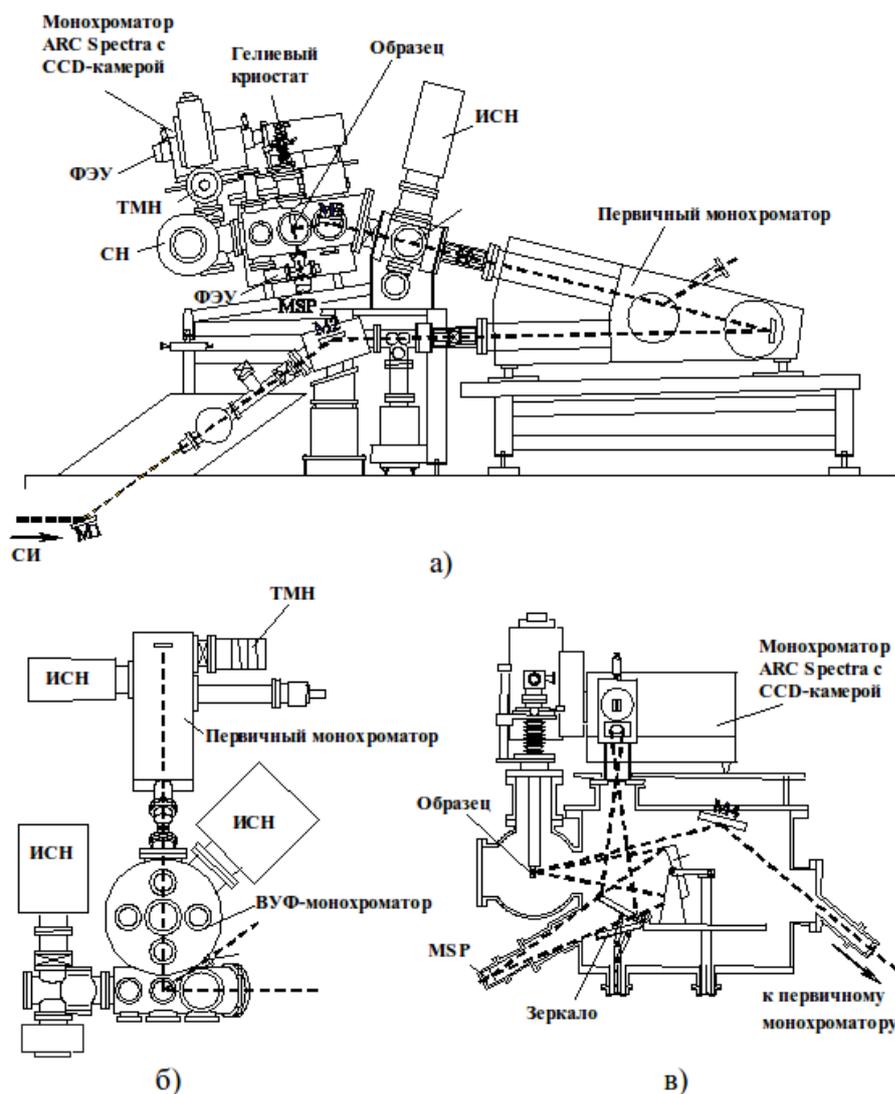


Рис. 2.7. Схема станции SUPERLUMI: а) фронтальный вид, б) вид сверху, в) вид сбоку. ИОН – ионно-сорбционный насос, ТМН – турбомолекулярный насос, СН – сублимационный насос, МСП – МСП-детектор, М1, М2, М3, М4 – зеркала.

100–300 с в зависимости от интенсивности люминесценции конкретного образца.

Для регистрации люминесценции в ВУФ области используется 0,5 м ВУФ-монохроматор (схема Роуеу 28°, линейная дисперсия 1,0 нм/мм), имеющий собственную вакуумную камеру, отделенную от камеры образца высоковакуумной задвижкой. На выходе монохроматора устанавливается солнечно-слепой ФЭУ R6836 для измерения спектров люминесценции или от-

крытый микроканальный детектор MCP 1645 U-09 (Hamamatsu, Япония) для измерения кинетики затухания люминесценции. Спектры отражения от образца измеряются синхронно со спектрами фотовозбуждения при угле падения синхротронного излучения  $17,5^\circ$ . Для преобразования отраженного излучения, имеющего энергию фотонов в диапазоне 3,7–35 эВ, в излучение, регистрируемое ФЭУ, выходное окно канала отражения изнутри покрыто слоем люминофора салицилата натрия. При этом, для исключения вклада люминесценции в формирование спектра отражения, измерение проводится одновременно во время-интегрированном режиме и в «быстром» временном окне ( $\Delta t_1 = 22,5$  нс,  $\delta t_1 = 2,0$  нс). Измерение спектров отражения производилось от полированной поверхности кристалла. Аппаратура регистрации, используемая на станции SUPERLUMI, включает набор электронных блоков и устройств, выполненных в стандарте NIM (Nuclear Instruments Method). Для измерения спектров с временным разрешением, а также кривых кинетики затухания люминесценции используется метод однофотонного счета. Система регистрации обладает высокой временной стабильностью и включает в себя предусилитель-дискриминатор со следящим порогом Ortec 9327. Запись кривых кинетики затухания и выделение временных окон осуществлялись с помощью время-амплитудного преобразователя Canberra 2145 или 2146. Кроме этого, в эксперименте использовалась различная вспомогательная техника для контроля температур, интенсивности синхротронного излучения и т.д. Интенсивность падающего на образец синхротронного излучения является функцией энергии фотонов, что обусловлено особенностями спектра синхротронного излучения и оптических свойств элементов фокусирующей оптики и первичного монохроматора. В связи с этим спектры отражения и фотовозбуждения нормировались на равное число падающих на образец фотонов. В качестве нормировочной функции использовалась зависимость интенсивности люминесценции салицилата натрия от энергии воз-

буждения. Спектры люминесценции не корректировались на спектральную чувствительность оптического тракта. Кроме этого, спектры отражения, ФЛ и возбуждения ФЛ, в оптической схеме регистрации которых использовались монохроматоры, нормировались на интенсивность тока накопителя DORIS III, изменяющегося в течение эксперимента. Измерения проводились как при комнатной температуре, так и при температуре 8–10 К.

### **2.2.2. Спектроскопия с использованием ультрамягкого рентгеновского излучения**

Дополнительные спектроскопические исследования люминесценции кристаллов выполнены на передвижной установке, присоединенной к экспериментальному каналу BW3 лаборатории HASYLAB, при возбуждении ультрамягким рентгеновским излучением (40–1800 эВ). Эта установка успешно использовалась, например, в работе [43], где также приведено ее описание. Для селективного возбуждения использовалось ондуляторное излучение и монохроматор Zeiss SX-700, обеспечивающие поток фотонов  $I_{max} \leq 5 \times 10^{12}$  фотонов/с. Люминесценция регистрировалась с помощью 0,4 м вакуумного монохроматора, установленного по схеме Сейя-Намиока, и микроканального детектора MCP 1645 U-09. Эффективное временное разрешение системы составляло около 250 пс. При выполнении исследований на канале BW3 использовалась электронная и регистрирующая аппаратура со станции SUPERLUMI (см. параграф 2.2.1.2). Спектры люминесценции не корректировались на спектральную чувствительность оптического тракта. Кроме этого, спектры ФЛ, в оптической схеме регистрации которых использовались монохроматоры, нормировались на интенсивность тока накопителя DORIS III, изменяющуюся в течение эксперимента. Имелась возможность стабилизации температуры образца на любом значении в диапазоне 8–350 К.

### 2.2.3. Время-разрешенная лазерная спектроскопия

Исследования внутрицентральной люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (см. главу 3) произведены в лаборатории лазерной спектроскопии Института физики университета г. Тарту (Эстония). В качестве источника возбуждения использовался оптический параметрический осциллятор NT 342/1/UVE фирмы EKSPLA (Литва). Накачка осциллятора осуществлялась импульсным лазером на иттрий-алюминиевом гранате, легированном неодимом (YAG:Nd). Это позволяло получать короткие (длительностью 5 нс) монохроматические ( $\text{FWHM} < 5 \text{ см}^{-1}$ ) импульсы излучения с энергией фотонов, изменяющейся в диапазоне 0,6–6,0 эВ. Для того, чтобы удалить из спектра побочное излучение осциллятора, использовалась дифракционная решетка. Частота следования импульсов составляла 10 Гц. Средняя поверхностная плотность энергии одного импульса лазерного излучения, падающего на образец, регулировалась с помощью цветных фильтров (ГОСТ 9411-91) и серого фильтра с регулируемой прозрачностью, и составляла 1–3,5 мкДж/мм<sup>2</sup>. Для измерений при низкой (5–10 К) температуре образец помещался в иммерсионный гелиевый криостат.

Спектры ФЛ и кинетики затухания ФЛ записывались с помощью спектрометра Shamrock SR-303i, в котором для регистрации излучения использовалась ICCD-камера Andor DH-501, охлаждаемая термоэлектрическим элементом Пелтье до  $-15^\circ\text{C}$ . Данная камера успешно используется в реализации метода время-разрешенной спектроскопии [44]. Спектры записывались во временном окне длительностью  $\Delta t = 200 \text{ нс}$ , и задержкой  $\delta t = 20 \text{ нс}$  относительно лазерного импульса, что позволяло регистрировать только излучение ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , без существенного вклада как других центров ФЛ, имеющих кинетику затухания микросекундного диапазона, так и рассеянного лазерного излучения. Для записи кинетики затухания люминесценции на второй выход монохроматора был установлен ФЭУ Hamamatsu

Н3177-51, работающий в токовом режиме. Сигнал с него оцифровывался осциллографом Tektronix TDS 380. Кривые, полученные от разных импульсов возбуждающего излучения затем суммировались в специальной программе для ПЭВМ.

#### **2.2.4. Катодолюминесценция, рентгенолюминесценция и метод термостимулированной люминесценции.**

Для исследования процессов релаксации электронных возбуждений, центров фотолюминесценции, ловушек носителей заряда, а также и радиационной стойкости соединений наиболее простыми и доступными методами являются катодо- и рентгенолюминесцентная спектроскопия и термостимулированная люминесценция (ТСЛ). Принципиальное отличие этих методик — в глубине проникновения возбуждающего излучения: при рентгенолюминесцентном анализе эта глубина составляет обычно более 1 мм, тогда как вся энергия электронного пучка поглощается в поверхностном слое порядка 1 мкм (для энергии электронов 10 кэВ). Во втором случае скорость образования дефектов в радиационно-нестабильных материалах может оказаться существенно выше [45].

##### **2.2.4.1. Катодолюминесцентная спектроскопия и ТСЛ**

Эксперименты по катодолюминесцентной спектроскопии были проведены в лаборатории катодолюминесцентной спектроскопии Института физики университета г. Тарту (Эстония). Данная установка успешно применялась в работе [46], где приведено ее описание. Энергия непрерывного электронного пучка, падающего на образец, варьировалась в пределах 5–20 кэВ, ток пучка составлял от 50 нА до 1 мкА, а площадь облучаемого пятна на образце имела значение  $\sim 0,5 \text{ мм}^2$ . Спектры люминесценции записывались с помощью двух монохроматоров одновременно. Для области энергий фото-

нов 4,5–12 эВ использовался двойной вакуумный монохроматор на дифракционных решетках, с солнечно-слепым ФЭУ Hamamatsu R6838 в качестве детектора. Для области энергий 1,5–6 эВ использовался либо монохроматор ДМР-4 [47] и блок счета фотонов Hamamatsu H6240, либо спектрограф ARC Spectra Pro-308i и CCD камера, аналогичные использованным на станции SUPERLUMI (см. параграф 2.2.1.2). Образец размещался в гелиевом вакуумном криостате, что позволяло регулировать температуру в пределах 5–410 К с помощью термоконтроллера Lakeshore 331. Откачка камеры с образцом, вакуумного монохроматора и электронной пушки производилась сорбционным насосом, охлаждаемым жидким азотом, при этом остаточное давление составляло не более  $5 \times 10^{-7}$  Торр. Для записи кривых термостимулированной люминесценции образец облучался электронным пучком при температуре 5 К, а затем нагревался линейно со скоростью 10 К/мин. При этом одновременно регистрировалось два сигнала: один соответствовал интегральной по спектру ТСЛ в спектральном диапазоне 1,5–6 эВ, он записывался с помощью блока счета фотонов Hamamatsu H6240, установленного на кварцевое окно, выходящее непосредственно в камеру с образцом, а второй записывался через монохроматор ДМР-4 и соответствовал ТСЛ в узкой спектральной области. При использовании спектрографа ARC и CCD камеры, вместо второго сигнала использовалась возможность получать спектры излучения ТСЛ при прохождении заданного диапазона температур (соответствующего пику в интегральной кривой термовысвечивания).

#### **2.2.4.2. Рентгенолюминесцентная спектроскопия и ТСЛ**

Спектрально-люминесцентные и термоактивационные исследования кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  методами рентгенолюминесценции (РЛ) и термостимулированной люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением лабораторного источника проводили в интервале температур 90–500 К на

кафедре экспериментальной физики УрФУ с использованием специализированной установки для измерения РЛ и ТСЛ [40]. Установка позволяет проводить измерения спектров рентгенолюминесценции твердых тел в ультрафиолетовой и видимой области спектра в области длин волн 200–800 нм при контролируемой температуре образца в области температур 80–500 К. Спектральный диапазон определяется типами монохроматора и фотоэлектронного умножителя. Кроме того, нижняя граница определяется поглощением ультрафиолетового света в воздухе (внутримолекулярные переходы в кислороде при  $\lambda < 185$  нм). Основу установки составляет малоинерционный азотный вакуумный криостат, который предназначен для размещения исследуемого образца и создания необходимых температурных режимов эксперимента. Криостат содержит входное окно из тонкой бериллиевой фольги, через которое в криостат вводится рентгеновское излучение, и трех кварцевых оптических окон с фланцами для осуществления оптических воздействий и регистрации люминесценции исследуемого образца. В качестве источника излучения используется аппарат для получения рентгеновского излучения типа УРС-55А, который состоит из блока управления, трансформатора напряжения и рентгеновской трубки типа БСВ-2. Напряжение на трубке (10–55 кВ) и ток (10–14 мА) регулируются. Поскольку рассеиваемая мощность на трубке более 1 кВт, то требуется обязательное водяное охлаждение с автоматической блокировкой. Спектр рентгеновского излучения представляет собой сочетание непрерывного тормозного излучения с верхней границей 40–55 кэВ, зависящей от напряжения на трубке, и линейчатого характеристического излучения, определяемого материалом анода. Нижняя граница спектра (3 кэВ) определяется пропусканием тонкой бериллиевой фольги, через которую рентгеновское излучение выводится из трубки. Для сканирования спектра РЛ образца используется монохроматор МДР-23 (решетка 1200 штрихов/мм, линейная дисперсия 1 нм/мм)

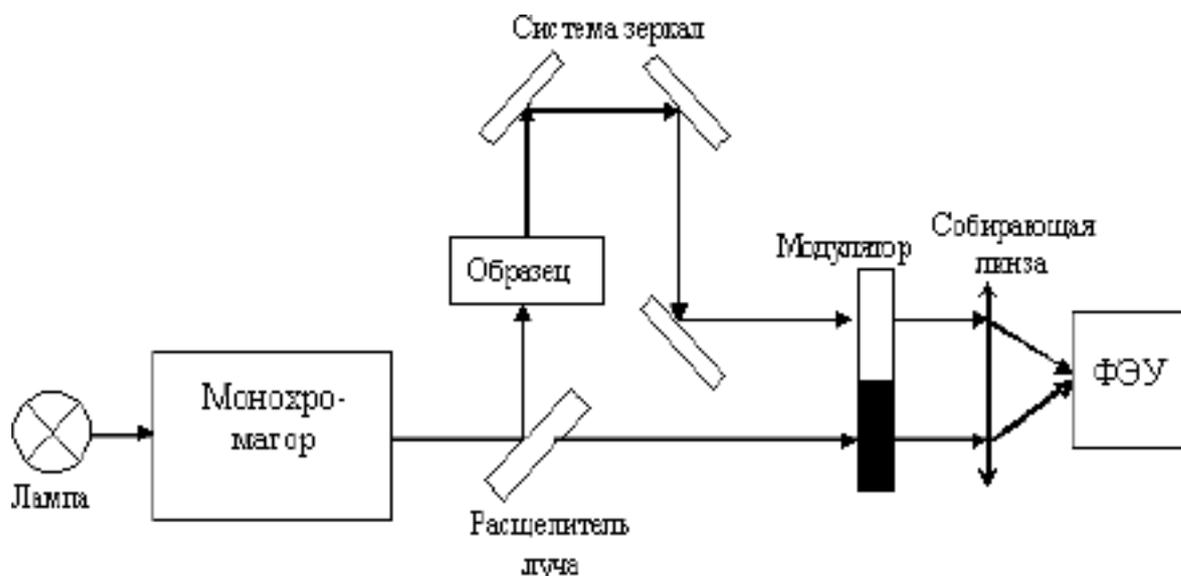


Рис. 2.8. Структурная схема оптической части прибора Helios Alpha.

[47]. На выходе монохроматора установлен ФЭУ типа ФЭУ-106 (область спектральной чувствительности 200–800 нм). Для регистрации интегральных по спектру кривых ТСЛ в диапазоне 200–600 нм используется ФЭУ-39, установленный непосредственно на выходное окно криостата. Управление температурой образца осуществляется специально разработанным микропроцессорным комплексом [48].

### 2.2.5. Стационарная абсорбционная спектроскопия

Для измерения спектров стационарного оптического поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах было использовано несколько различных спектрофотометров, серийно выпускаемых промышленностью (Helios Alpha, JASCO V-630, Cary 5000). Принцип работы этих приборов одинаков и будет рассмотрен на примере спектрофотометра Helios Alpha. Данный спектрофотометр предназначен для измерения спектров пропускания и поглощения твердых тел, жидкостей и газов в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Структурная схема оптической части представлена на рисунке 2.8. Световой поток от источника света (ксеноновая лампа), перекрывающего ультрафиолетовый и видимый диапазоны, разделяется на два

луча — основной луч и опорный луч. Модулятор поочередно пропускает луч сравнения и основной луч, прошедший через образец. Таким образом, на вход ФЭУ поступает переменный сигнал, который затем преобразуется в напряжение, подается на аналого-цифровой преобразователь и обрабатывается микропроцессорной платой. Отличие прибора JASCO V-630 в том, что вместо одной ксеноновой лампы в качестве источника возбуждения используется две: галогенная для диапазона 330–1100 нм и дейтериевая для 190–350 нм. В спектрофотометре Cary 5000, помимо этого, имеется еще ИК-фотодиод для регистрации излучения в области до 3300 нм и возможность продувки камеры с образцом газообразным азотом, что расширяет диапазон измерений в коротковолновую область до 175 нм.

## **2.3. Обработка экспериментальных данных и математическое моделирование**

### **2.3.1. Обработка и представление экспериментальных данных**

Полученные экспериментальные данные (спектры и кинетики затухания люминесценции) обрабатывались на персональном компьютере с помощью нескольких программ. На ранних стадиях работы использовалась специализированная прикладная математическая программа «OriginPro» от компании «OriginLab Corporation». Впоследствии был совершен переход на использование универсальной математической программы «GNU Octave» версии 3.2.4 с открытым исходным кодом, реализующей язык вычислений, совместимый с языком «SimuLink» компании «MathWorks», также реализованном в пакете «MatLab». Для представления экспериментальных кривых использовалась преимущественно программа «GNUPlot» версии 4.2. При построении спектров данные либо нормировались на максимальное значение интенсивности спектра, либо приводились без нормировки, если усло-

вия измерения позволяли сравнение нескольких спектров по интенсивности. Вычисление параметров кинетики затухания люминесценции проводилось путем аппроксимации экспериментальных кривых суммой нескольких функций экспоненциального затухания. При расчете постоянных затухания ФЛ использовался метод расчета интеграла свертки.

### 2.3.2. Модель обменных зарядов в расчете параметров кристаллического поля

В параграфе 3.2 представлены результаты расчета расщепления электронной  $5d$ -оболочки примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  кристаллическим полем. В данном параграфе изложены основные положения модели обменных зарядов применительно к расчету параметров кристаллического поля для  $5d$ -электронов.

Энергетические уровни примесного иона в кристалле могут быть определены как собственные значения следующего гамильтониана, называемого гамильтонианом кристаллического поля:

$$H = \sum_{p=0}^{2l} \sum_{k=-p}^p B_p^k O_p^k, \quad (2.1)$$

Где  $O_p^k$  — линейные комбинации неприводимых тензорных операторов, действующих на угловые части волновых функций примесного иона, а  $B_p^k$  — параметры кристаллического поля, которые могут быть рассчитаны напрямую из данных о кристаллической структуре. Индекс суммирования  $p$  принимает все четные значения от 0 до  $2l$ , где  $l$  — орбитальное квантовое число электронов в незаполненной оболочке примесного иона. Параметры кристаллического поля в модели обменных зарядов записываются в виде суммы электростатического и обменного вкладов [49]:

$$B_p^k = B_{p,q}^k + B_{p,S}^k, \quad (2.2)$$

где:

$$B_{p,q}^k = -K_p^k e^2 \langle r^p \rangle \sum_i q_i \frac{V_p^k(\theta_i, \phi_i)}{R_i^{p+1}} \beta_p(R), \quad (2.3)$$

$$B_{p,S}^k = -K_p^k e^2 \frac{2(2p+1)}{5} \sum_i (G_s S(s)_i^2 + G_\sigma S(\sigma)_i^2 + \gamma_p G_\pi S(\pi)_i^2) \frac{V_p^k(\theta_i, \phi_i)}{R_i^{p+1}}. \quad (2.4)$$

Электростатический вклад  $B_{p,q}^k$  описывает электростатическое взаимодействие между центральным ионом и ионами кристаллической решетки, нумерованными индексом  $i$ , с зарядами  $q_i$  и сферическими координатами  $R_i, \theta_i, \phi_i$  (в системе координат с началом отсчета в месте расположения примесного иона). Средние значения радиальной координаты электронов незаполненной оболочки могут быть рассчитаны численно с использованием радиальных частей соответствующих волновых функций иона. Значения численных множителей  $K_p^k, \gamma_p$ , выражения полиномов  $V_p^k$  и операторы  $O_p^k$  приведены в [49]. Коэффициенты  $\beta_p$  связаны с расширенным распределением заряда  $5d$ -электронов, они учитывают их взаимодействие с внешними электронами ионов кристаллической решетки [50, 51].

Обменный вклад  $B_{p,S}^k$ , заданный формулой (2.4) пропорционален перекрытию волновых функций центрального иона и лигандов (принимая во внимание различные  $s$ -,  $p$ -, и  $d$ -состояния), также учитывает все ковалентные взаимодействия. Так, члены  $S(s), S(\sigma), S(\pi)$  в выражении (2.4) являются интегралами перекрытия между волновыми функциями  $d$ -электронов примесного иона и  $p$ -,  $s$ - функциями лигандов:  $S(s) = \langle d0|s0 \rangle$ ,  $S(\sigma) = \langle d0|p0 \rangle$ ,  $S(\pi) = \langle d1|p1 \rangle$ , где в скобках вида  $\langle lm|$   $l$  и  $m$  — орбитальное и магнитное квантовые числа, соответственно.  $G_s, G_\sigma$  и  $G_\pi$  — безразмерные параметры модели. Обычно они определяются из условия наилучшего воспроизведения положения первых трех полос в экспериментальном спектре

поглощения.

Модель обменных зарядов успешно применялась в расчете расщепления  $5d$ -состояний и моделирования спектра поглощения  $4f$ - $5d$  переходов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  [51, 52] и  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  в некоторых фторидах [53].

При расчете значений параметров кристаллического поля, особое внимание должно уделяться сходимости сумм по ионам кристаллической решетки (по индексу  $p$  в выражении 2.1), особенно сумм второго ранга, зависящих от расстояния как  $1/R^3$ . Для того, чтобы гарантировать сходимость, в процессе расчета в данной работе был создан кластер из 21176 ионов, с использованием данных о кристаллической структуре из работы [4].

Интегралы перекрытия между  $5d$ -состояниями  $\text{Ce}^{3+}$  и  $2s$ ,  $2p$ -состояниями  $\text{F}^-$  были рассчитаны численно используя волновые функции  $5d$ -электронов  $\text{Ce}^{3+}$  из [54] и  $2p$ -,  $2s$ - электронов  $\text{F}^-$  из [55]. Для удобства расчетов они были аппроксимированы следующими экспоненциальными функциями расстояния  $R$  ( $5 < R < 8$  а.е.):

$$S(s) = \langle d0|s0 \rangle = 17.5360 \exp(-1.0333R) \quad (2.5)$$

$$S(\sigma) = \langle d0|p0 \rangle = 4.6183 \exp(-0.6868R) \quad (2.6)$$

$$S(\pi) = \langle d1|p1 \rangle = 4.9017 \exp(-0.8511R) \quad (2.7)$$

Моменты распределения электронной плотности  $\langle r^2 \rangle = 1.578 \text{ \AA}^2$ ,  $\langle r^4 \rangle = 3.8628 \text{ \AA}^4$  [54].

## 2.4. Выводы по главе 2

В результате анализа условий подготовки образцов и результатов их аттестации было установлено:

1. Изученные в настоящей работе образцы действительно являются монокристаллами  $\text{SrAlF}_5$ , относящимися к пространственной группе

симметрии  $I4_1/a$ . Отклонений от стехиометрии не выявлено.

2. Оптическое качество образцов не соответствует требованиям к лазерным кристаллам: в них имеются вкрапления, рассеивающие свет. Поэтому для применения их в качестве лазерных материалов требуется совершенствование технологии выращивания.
3. Несмотря на все предпринятые меры против загрязнения кристаллов кислородсодержащими примесями, некоторое их количество в образцах все же может присутствовать.

### 3. ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА ОСНОВЕ ИОНОВ $\text{Ce}^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$

Некоторые соединения, содержащие центры люминесценции на основе  $\text{Ce}^{3+}$ , уже давно применяются в лазерной технике для генерации УФ излучения. Особенности электронной структуры этого иона позволяют реализацию классической четырехуровневой лазерной системы. Основным состоянием иона является  $[\text{Xe}]4f^15d^0$ -конфигурация. Она расщеплена спин-орбитальным взаимодействием на два подуровня:  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$ , разделенных барьером приблизительно в  $2000 \text{ см}^{-1}$  [56]. Более высокоэнергетичный из них  ${}^2F_{7/2}$  при комнатной температуре не заселен. Возбужденным состоянием является  $4f^05d^1$ , расщепленное кристаллическим полем на несколько (до пяти) подуровней. В такой системе для накачки используется переход с основного состояния на один из  $4f^05d^1$  подуровней. Затем ион релаксирует безызлучательно на самый низколежащий подуровень этой конфигурации. Переход с  $4f^05d^1$  оболочки на незаселенный подуровень ( ${}^2F_{7/2}$ ) состояния  $4f^15d^0$  используется для генерации лазерного излучения, так как с подуровня  ${}^2F_{7/2}$  происходит очень быстрая безызлучательная релаксация в основное состояние  ${}^2F_{5/2}$ . Это позволяет легко получить инверсную заселенность уровней. В большинстве матриц из-за сильного электрон-фононного взаимодействия процесс излучательного перехода иона в основное состояние происходит с участием некоторого количества фононов, поэтому можно получить излучение в относительно широком диапазоне энергий, что используется для построения лазеров с регулируемой длиной волны. Однако, так как имеет место сильное влияние кристаллического поля на расщепление  $4f^05d^1$ -состояния, реализация подобной схемы требует тщательного выбо-

ра матрицы для активации  $\text{Ce}^{3+}$ . Такие кристаллы как  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$  и  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$  уже используются в лазерной технике и обладают определенными преимуществами по сравнению с традиционными источниками ультрафиолетового излучения. Этими преимуществами являются высокая конверсионная эффективность (до 47%), широкая полоса излучения 281–315 нм и возможность использования в устройствах, основанных на применении ультракоротких импульсов (см, например [1]). Импульсный режим позволяет получать даже более эффективные лазерные системы, чем непрерывный, так как  $4f \leftrightarrow 5d$  переходы являются разрешенными и время жизни иона в метастабильном состоянии довольно мало ( $\sim 20$  нс), что тем не менее много больше длительности пико- или даже фемтосекундного импульса накачки. Соединение  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  является перспективным с точки зрения реализации такого излучения, так как для него была отмечена более широкая, чем для  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ , полоса излучения  $4f^05d^1 \rightarrow (4f^1)^2F_{5/2}$ , и, соответственно, более широкий возможный диапазон регулировки длины волны лазерной генерации [2]. Однако, кроме этой работы никаких данных по электронной структуре  $\text{Ce}^{3+}$ -центров в  $\text{SrAlF}_5$  на сегодняшний день нет. В то же время, работы о структуре  $\text{SrAlF}_5$  (см, например [4, 5]) сообщают о наличии четырех неэквивалентных позиций иона  $\text{Sr}^{2+}$ , которые замещаются редкоземельными ионами при легировании. Кроме того, для замещения трехвалентным активатором требуется зарядовая компенсация, обеспечение которой может происходить различными способами. Это дает возможность образования нескольких неэквивалентных центров люминесценции при введении  $\text{Ce}^{3+}$  вместо  $\text{Sr}^{2+}$ . В работах [13, 29] сообщается, что двухвалентные редкоземельные ионы ( $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ) действительно занимают несколько спектроскопически неэквивалентных позиций. Поэтому с точки зрения реализации полностью твердотельных лазеров УФ-диапазона с регулируемой длиной волны крайне важным является исследование

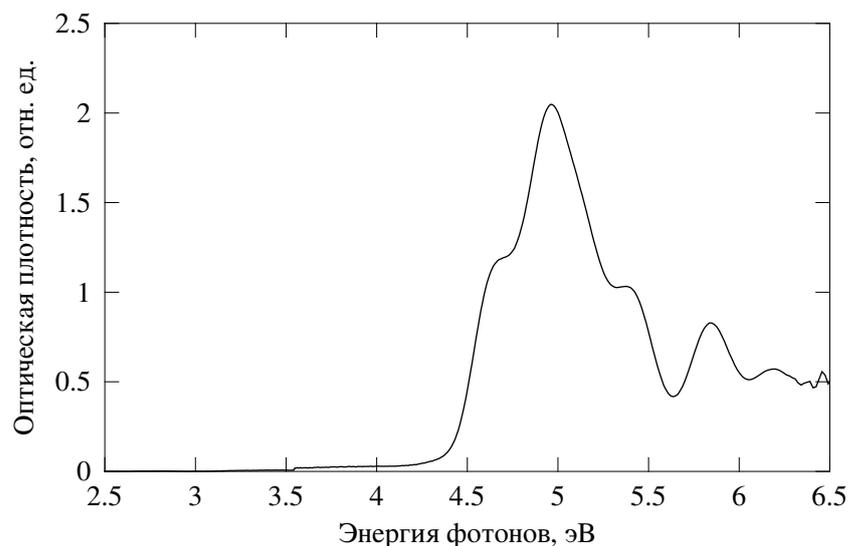


Рис. 3.1. Спектр оптического поглощения кристалла  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , с номинальной концентрацией церия 1%

электронной структуры и свойств центров люминесценции, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{SrAlF}_5$ . Основные результаты данной главы опубликованы в работах [57–59].

### 3.1. Внутрицентровая люминесценция ионов $\text{Ce}^{3+}$

#### 3.1.1. Спектры оптического поглощения и ФЛ

В спектрах поглощения кристаллов, легированных церием с номинальной концентрацией 1 ат. % при температуре 290 К четко проявляется несколько полос поглощения в диапазоне 4,5–6,5 эВ (рисунок 3.1), которые отсутствуют в нелегированном кристалле (см. для сравнения рисунок 2.1). При возбуждении фотонами с энергиями в области этих пиков поглощения, в спектрах фотолюминесценции появляется группа полос в УФ-области при 3,7–4,5 эВ. Эти же полосы присутствуют и в кристаллах с номинальной концентрацией церия 0,5 ат. %. При температуре 10 К (рисунок 3.2) структура полос наблюдается более отчетливо. Выход ФЛ практически не изменяется в температурном диапазоне 10–650 К. Спектры ФЛ существенно зависят

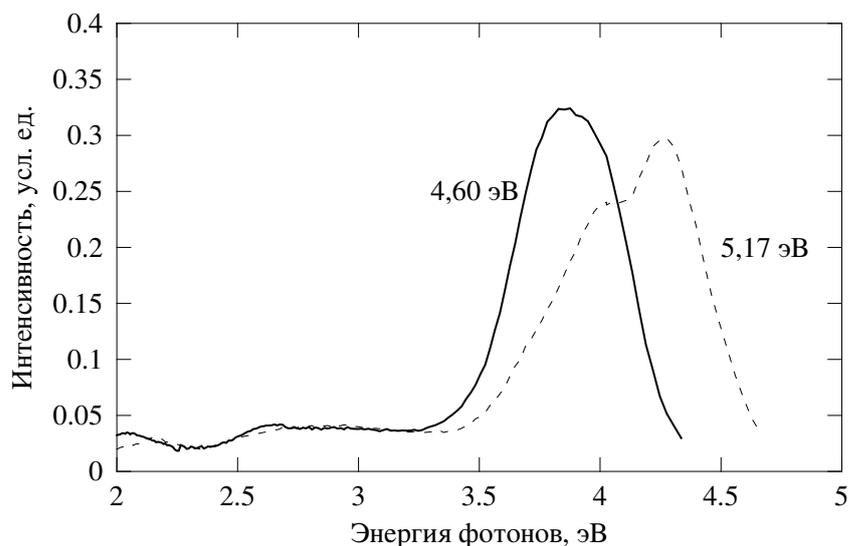


Рис. 3.2. Спектры ФЛ кристалла  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , с номинальной концентрацией церия 0,5 % при  $T=10$  К и указанной энергии возбуждения.

от энергии возбуждающих фотонов, причем каждая полоса ФЛ имеет свой характерный спектр возбуждения (рисунок 3.3). Кинетика затухания каждой из данных полос также зависит от энергии возбуждения, и лежит в диапазоне 25–40 нс.

Таким образом, можно заключить, что в легированных кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  свойства и параметры УФ-свечения полностью соответствуют свойствам свечения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в различных матрицах и позволяют уверенно интерпретировать его как свечение ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающих катионы в кристаллической структуре  $\text{SrAlF}_5$ . Свечение обусловлено межконфигурационными  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1$  переходами в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ . Но так как ионные радиусы изовалентных  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0,67 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ce}^{3+}$  ( $r = 1,39 \text{ \AA}$ ) значительно отличаются, можно полагать, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r = 1,50 \text{ \AA}$ ). Такое предположение основано на данных работы [4], где показано, что ионы лантаноидов ( $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{2+}$ ) замещают в кристаллической решетке SAF именно ионы  $\text{Sr}^{2+}$ . Кроме того, на основе кристаллографических исследований в [4] показано, что в элементарной ячейке кристаллической структуры SAF ионы  $\text{Sr}^{2+}$  занимают четыре неэквивалентных позиции. Все это

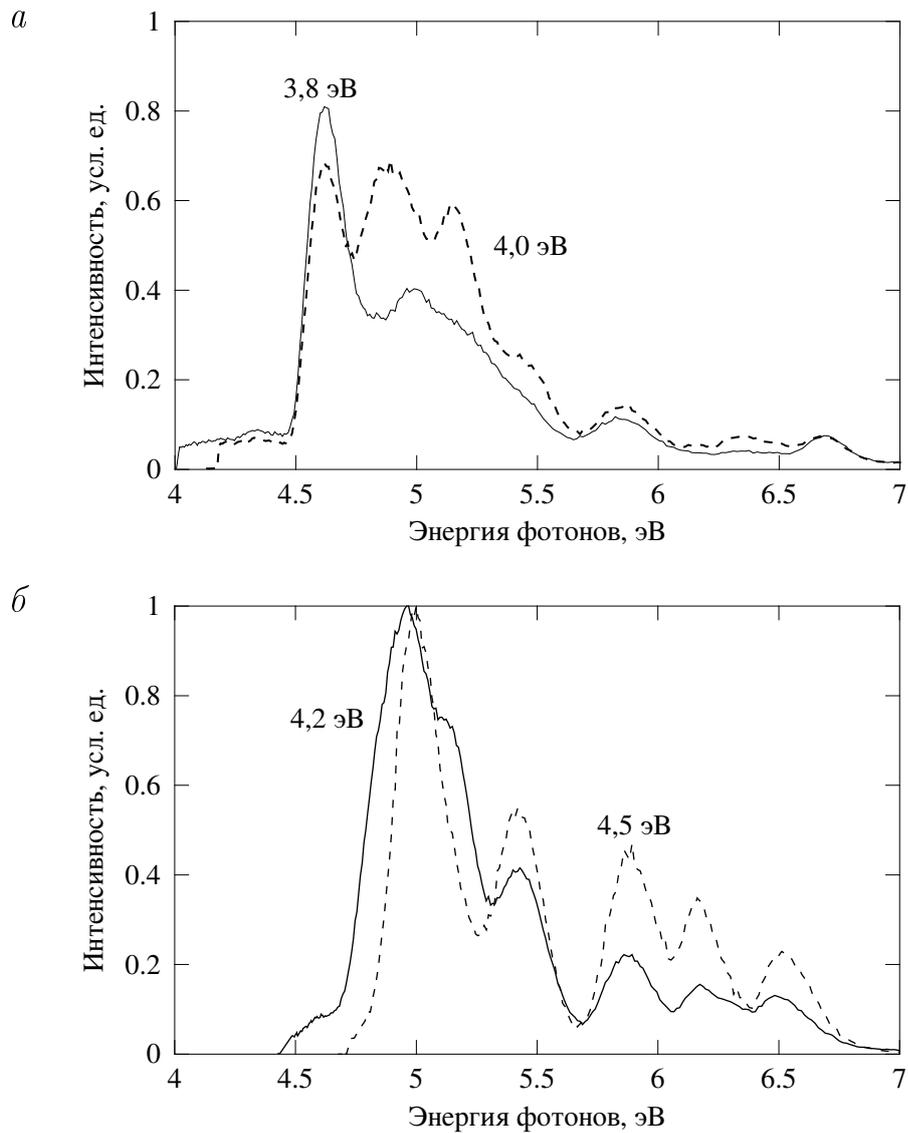


Рис. 3.3. Спектры возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , с концентрацией церия 0,5 % при  $T=10$  К и указанной энергии излучения.

позволяет интерпретировать группу УФ-полос в спектрах люминесценции  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  как свечение ионов замещения  $\text{Ce}^{3+}$  в различных неэквивалентных позициях кристаллической решетки. При этом полосы в спектрах оптического поглощения (рисунок 3.1) и возбуждения УФ-люминесценции в области 4,2–5,8 эВ (рисунок 3.3) соответствуют межконфигурационным переходам с уровня  $4f$  на уровни смешанной  $4f^05d^1$  конфигурации ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Заметим, что эти спектры поглощения и возбуждения ФЛ соответствуют спектрам поглощения кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , приведенным в [2].

### 3.1.2. Лазерная спектроскопия с временным разрешением

Приведенных выше спектроскопических данных недостаточно для того, чтобы сделать заключение о числе и свойствах различных центров фотолуминесценции, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Однако такое заключение можно сделать на основе анализа спектров ФЛ и кинетики затухания ФЛ, так как они различны для разных полос ФЛ и зависят от энергии возбуждения. Для этого требуются более детальные спектроскопические данные, которые были получены методом лазерной спектроскопии с временным разрешением. На рисунке 3.4 изображены спектры ФЛ, записанные в быстром временном окне, при различных энергиях возбуждения, выбранных соответственно пикам в спектрах возбуждения ФЛ (см. рисунок 3.3). Требуется отметить, что при температурах выше 5 К не было обнаружено линий, соответствующих переходам без участия фононов. Такие линии характерны для низкотемпературных спектров ФЛ и возбуждения ФЛ, соответствующих  $4f \leftrightarrow 5d$  переходам в редкоземельных ионах (см, например [56]), их отсутствие свидетельствует о сильном электрон-фононном взаимодействии. Аппроксимация спектров суммой элементарных пиков гауссовой формы показывает, что проявляются четыре элементарные полосы с энергиями максимумов 3,85, 4,05, 4,27 и 4,50 эВ. Положения пиков и их FWHM остаются постоянными при изменении энергии возбуждения. Для полосы 3,85 эВ значение FWHM равно 0,4 эВ, для остальных полос это значение меньше и находится в промежутке 0,15–0,19 эВ.

Кинетики затухания ФЛ были записаны для каждого из четырех элементарных пиков ФЛ при тех же значениях энергии возбуждения, при которых получены спектры ФЛ на рисунке 3.4. Стоит отметить, что полученные кривые отличались не только временем затухания, но для некоторых из них время разгорания ФЛ было также несколько больше. К сожалению, аналоговая полоса пропускания системы регистрации (400 МГц) была недо-

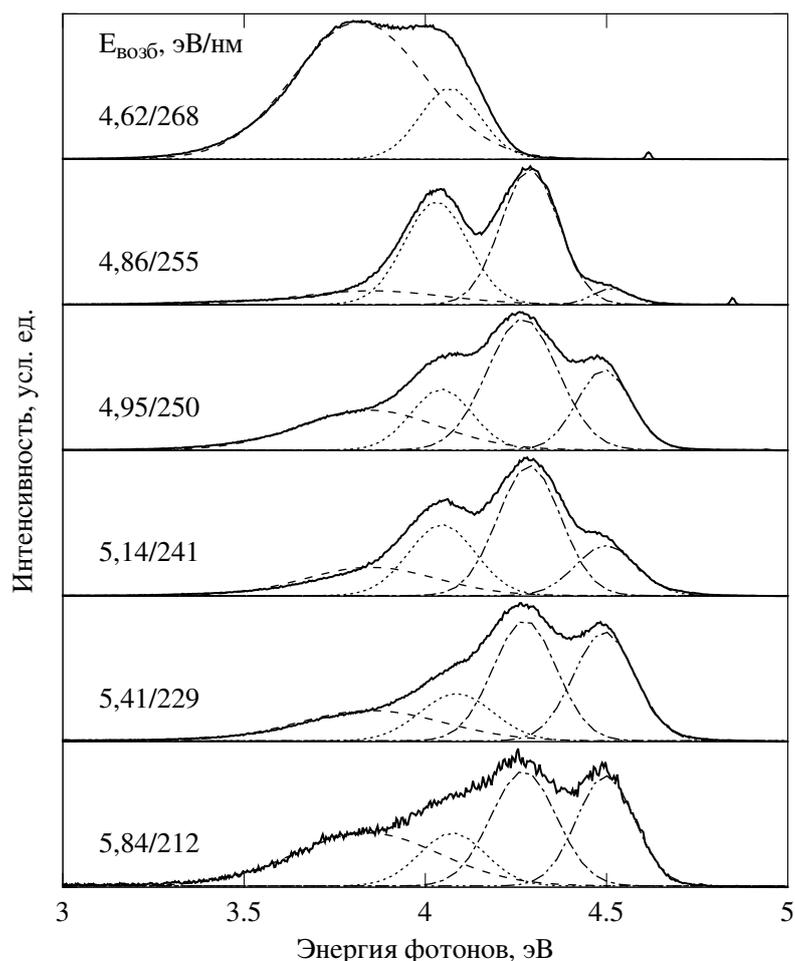


Рис. 3.4. Спектры ФЛ кристалла  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , с концентрацией церия 0,5 %, полученные методом время-разрешенной лазерной спектроскопии при  $T=5$  К и указанных энергиях возбуждения. Штриховыми линиями показаны элементарные полосы гауссовой формы, суммой которых аппроксимируются экспериментальные кривые.

статочна велика для проведення аналізу часу розгорання. Приклад кривих зображен на рисунку 3.5. Численні значення постійних затухання були отримані за допомогою апроксимації всіх кривих сверткою сумми декількох експоненціальних функцій з кривою імпульса збудження. Найбільша з отриманих для кожної кривої постійних затухання мала значення в діапазоні 20–40 нс, що відповідає люмінесценції іонів  $\text{Ce}^{3+}$  (см. таблицю 3.1). Деякі криві мали також суттєвий вклад (до 50 %)

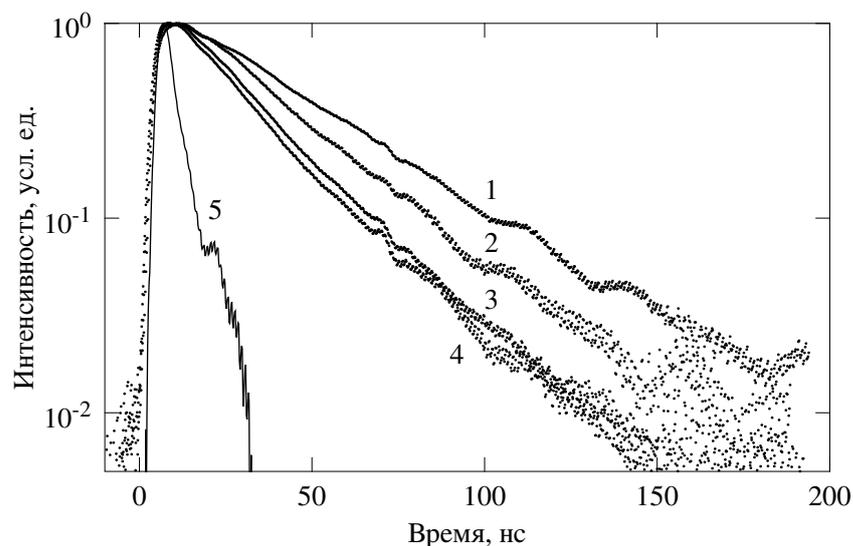


Рис. 3.5. Кривые затухания ФЛ центров люминесценции, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , находящимися в неэквивалентных кристаллографических позициях, при  $T=10\text{ K}$  и энергии возбуждения  $4,95\text{ эВ}$ : для центра (*a*) и энергии регистрируемого излучения  $3,79\text{ эВ}$  (1); для центра (*b*) и энергии  $4,02\text{ эВ}$  (2); для центра (*c*) и энергий  $4,27\text{ эВ}$  (3) и  $4,47\text{ эВ}$  (4); Также изображена форма возбуждающего импульса с энергией  $4,86\text{ эВ}$  (5).

компонента с более короткой постоянной затухания ( $1\text{--}12\text{ нс}$ ), особенно в случаях когда общий уровень сигнала был невысок. Такие значения соответствуют постоянным затухания компонентов возбуждающего импульса, их наличие объясняется возможной нестабильностью его формы, а также большим вкладом рассеянного света от него при низкой интенсивности основного сигнала. Компоненты со значением постоянной затухания микросекундного диапазона и более в рамках данного эксперимента не регистрировались. Некоторые из кривых с близкими постоянными затухания при построении на графике практически совпадают, и соответственно с наибольшей надежностью могут быть отнесены к одному и тому же центру ФЛ (см., например, кривые 3 и 4 на рисунке 3.4). Выводы о количестве центров ФЛ, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , и их постоянных затухания были сделаны на основе анализа именно таких случаев.

Анализ данных, приведенных на рисунках 3.3, 3.4 и в таблице 3.1, поз-

Таблица 3.1. Постоянные затухания ФЛ  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (в наносекундах) при различных энергиях возбуждающего ( $E_{\text{возб}}$ ) и регистрируемого ( $E_{\text{изл}}$ ) излучения, полученные при температуре 10 К. Обозначения буквами описаны в тексте.

$E_{\text{возб}}$ , эВ (длина волны, нм)	$E_{\text{изл}}$ , эВ (длина волны, нм)			
	3,79 (327)	4,02 (308)	4,27 (290)	4,47 (277)
Внутрицентровое возбуждение (лазерная спектроскопия)				
4,62 (268)	35,3 (a)	34,7 (a)	—	—
4,86 (255)	32,0 (a+b)	28,6 (b)	27,8 (b)	25,7 (c)
4,95 (250)	38,4 (a)	31,5 (a+b)	27,3 (b+c)	24,1 (c)
5,14 (241)	40,7	29,2 (b)	28,8 (b)	26,0 (c)
5,41 (229)	40,3	31,2 (a+b)	28,8 (b)	26,8 (c)
5,84 (212)	36,3(a)	30,0 (b)	26,0 (b+c)	25,9 (c)
Внутрицентровое возбуждение синхротронным излучением				
6,49 (191)	38	26	21	21
6,70 (185)	33	30	22	21
Непрямое возбуждение синхротронным излучением				
8,2	30	27	24	24
9,7	30	27	24	24
10,4	29	26	23	23
11,3	28	24	21	19
12,7	18	21	17	13

воляет разделить три неэквивалентных центра люминесценции, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , с различными энергиями излучения и вероятностями излучательного перехода. Спектр ФЛ каждого из центров имеет дублетную структуру, из-за того, что основное состояние центров расщеплено спин-орбитальным взаимодействием на два подуровня,  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$ , расстояние между которыми практически не зависит от матрицы и составляет около

2000 см<sup>-1</sup>. Для удобства центры были обозначены латинскими буквами (*a*), (*b*), (*c*):

- (*a*) Центр с полосами излучения в 3,79 и 4,02 эВ и постоянной затухания  $\tau=36$  нс.
- (*b*) Центр с полосами излучения в 4,02 и 4,27 эВ и постоянной затухания  $\tau=28$  нс.
- (*c*) Центр с полосами излучения в 4,27 и 4,47 эВ и постоянной затухания  $\tau=25$  нс.

Эти же обозначения использованы в таблице 3.1 для обозначения центра ФЛ, излучение которого доминирует при данных энергиях возбуждения и регистрации ФЛ. Так как примененная методика не позволяет разделить компоненты кинетики затухания с близкими постоянными, в случае, когда два центра излучают одновременно на одной и той же энергии, полученная в результате аппроксимации постоянная является промежуточным значением между постоянными этих двух центров. В таблице 3.1 такие случаи обозначены знаком «+».

Высоколежащие подуровни  $5d$  оболочек ионов  $\text{Ce}^{3+}$  могут перекрываться с состояниями зоны проводимости кристалла. При этом имеется вероятность автоионизации ионов, находящихся на этих подуровнях. Возможно, укорочение кинетики при внутрицентровом возбуждении синхронным излучением с энергиями 6,49 и 6,70 эВ (см таблицу 3.1) обусловлено именно этим процессом, однако для точного определения положения основного  $4f$  и возбужденного  $5d$  уровней относительно дна зоны проводимости требуются дальнейшие исследования, возможно, с использованием методологии [60]. Непрямое возбуждение ионов церия является результатом процессов передачи энергии и будет подробно рассмотрено в главе 5.

### 3.1.3. Анализ спектров возбуждения ФЛ

Подробный анализ спектров возбуждения ФЛ связан с дополнительными трудностями. Как описано выше, полосы ФЛ различных центров люминесценции сильно перекрываются. Поэтому только для центра (*c*), излучающего в 4,47 эВ, спектр возбуждения на рисунке 3.3 является «истинным», т.е. не содержит полос возбуждения других центров. Спектр возбуждения ФЛ для энергии излучения 4,2 эВ является суперпозицией спектров возбуждения центров (*c*) и (*b*), для 4,0 эВ — центров (*b*) и (*a*). Полоса излучения 3,8 эВ принадлежит только центру (*a*), и спектр ее возбуждения мог бы являться «истинным» спектром для этого центра, однако энергия излучения центра (*c*) (4,47 эВ) достаточно высока для того, чтобы стала возможной излучательная передача энергии от центра (*c*) к центру (*a*). Это подтверждается также заметным увеличением (до 41,7 нс) постоянной затухания центра (*a*) при возбуждении в районе наиболее интенсивных полос возбуждения центра (*c*). Все это требуется учитывать при анализе спектров возбуждения ФЛ.

Результат аппроксимации спектров возбуждения ФЛ суммой элементарных гауссианов для центра (*c*) изображен на рисунке 3.6 (значение вертикальных линий объясняется в параграфе 3.2). Данный спектр имеет все особенности, характерные для ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , внедренных в широкозонные матрицы, которые хорошо описаны в литературе. Он состоит из пяти элементарных полос с максимумами в 5,01, 5,41, 5,88, 6,10 и 6,53 эВ, соответствующих межконфигурационным переходам  $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$ . Вырождение  $5d$ -состояний полностью снято кристаллическим полем с низкой симметрией. FWHM этих полос приблизительно одинаковы и составляют 0,2 эВ, за исключением более широкой полосы в 6,53 эВ.

Аналогичная аппроксимация спектра возбуждения полосы ФЛ показана на рисунке 3.7. Очевидно, что все полосы возбуждения ФЛ, принадле-

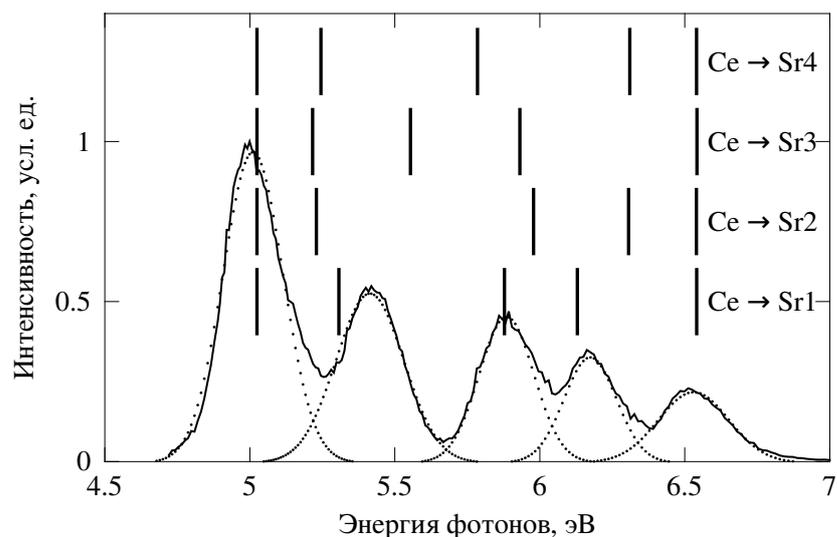


Рис. 3.6. Спектр возбуждения ФЛ при энергии регистрируемого излучения 4,5 эВ и  $T=10$  К, являющийся спектром возбуждения центра (с). Пунктирными линиями показаны элементарные гауссианы, суммой которых аппроксимирована экспериментальная кривая. Вертикальными линиями изображено рассчитанное расщепление  $5d$ -оболочки ионов  $Ce^{3+}$ , замещающих ионы стронция в четырех неэквивалентных позициях (см. параграф 3.2)

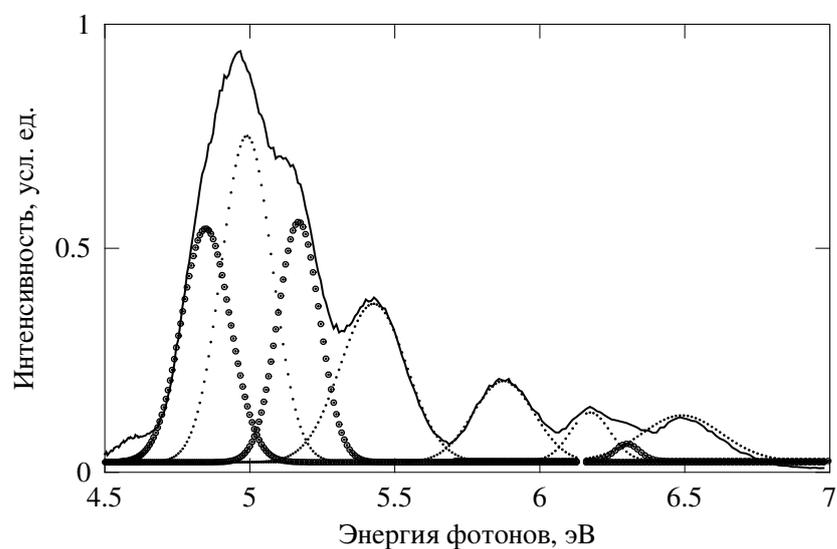


Рис. 3.7. Спектр возбуждения ФЛ при энергии регистрируемого излучения 4,2 эВ и  $T=10$  К. Пунктирными линиями показаны элементарные гауссианы, суммой которых аппроксимирована экспериментальная кривая. Тонкими линиями изображены полосы с теми же энергиями, что и на рисунке 3.6, жирными — «новые» полосы.

жащие центру ( $c$ ), присутствуют и в этом спектре. «Новые» же полосы с максимумами 4,84, 5,16 и 6,32 эВ, отмеченные жирными линиями, принадлежат центру ( $b$ ). Их FWHM меньше, чем у полос центра ( $c$ ), и составляет 0,10 эВ. Две из «старых» полос, характерных для центра ( $c$ ), слегка уширены по сравнению с рисунком 3.6, что указывает на возможное перекрытие в одних и тех же позициях полос возбуждения обоих центров. Как уже описано выше, спектр возбуждения ФЛ для энергии излучения 4,2 эВ является суперпозицией спектров возбуждения центров ( $c$ ) и ( $b$ ), для 4,0 эВ — центров ( $b$ ) и ( $a$ ). Этим можно воспользоваться для получения «истинного» спектра возбуждения центра ( $b$ ): спектры, соответствующие энергиям излучения 4,0 и 3,8 эВ (см. рисунок 3.3, а), были нормированы на интенсивность пика 4,6 эВ (согласно анализу кинетики затухания принадлежащего центру ( $a$ )), и затем получена разность этих кривых (см. рисунок 3.8). Результирующая кривая также содержит пять элементарных полос, положения трех из которых совпадают с «новыми» полосами на рисунке 3.7, а двух оставшихся — с уширенными «старыми». Это дает основания заключить, что спектр на рисунке 3.8 является «истинным» спектром центра ( $b$ ), т.е. не содержит полос возбуждения других центров.

Спектр возбуждения ФЛ центра ( $a$ ) достаточно сложен и не поддается прямому анализу. Однако, спектр содержит максимумы в 4,62, 5,04, 5,84, 6,34 и 6,70 эВ, которые в некотором приближении можно интерпретировать как полосы возбуждения ФЛ именно этого центра. По крайней мере, первая и последняя из них являются достаточно четкими и не содержатся в «истинных» спектрах возбуждения ФЛ других центров, т.е. с высокой надежностью принадлежат именно центру ( $a$ ). Это особенно важно для анализа эмпирических параметров центров ФЛ, проведенного в пункте 3.1.4.

Центр ( $a$ ) отличается от других не только сложностью спектра возбуждения ФЛ. Полоса ФЛ с энергией 3,8 эВ, соответствующая этому центру,

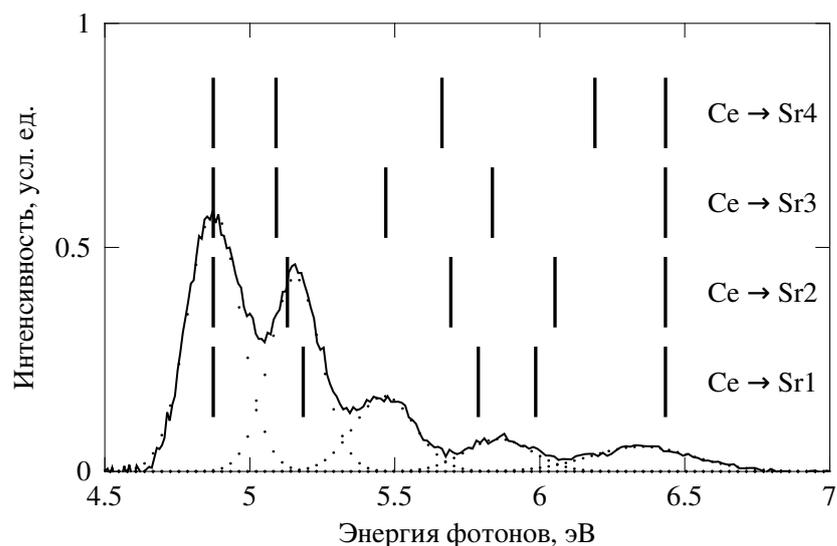


Рис. 3.8. «Истинный» спектр возбуждения центра (b) (подробнее см. в тексте). Пунктирными линиями показаны элементарные гауссианы, суммой которых аппроксимирована экспериментальная кривая. Вертикальными линиями изображено рассчитанное расщепление  $5d$ -оболочки ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающих ионы стронция в четырех неэквивалентных позициях (см. параграф 3.2)

более чем в два раза шире, чем полосы других центров, а постоянная затухания ФЛ также имеет наибольшее значение. Подобный тип цериевых центров ФЛ обычно называют в литературе «возмущенным», так как он состоит из иона  $\text{Ce}^{3+}$  и расположенного поблизости дефекта, вносящего возмущение в кристаллическое поле. Тип этого дефекта, однако, не представляется возможным точно определить на основании имеющихся данных. Для  $\text{Ce}^{3+} : \text{LaF}_3$  [61] таким дефектом с наибольшей вероятностью может являться вакансия фтора. Однако, в нашем случае анионную вакансию маловероятно обнаружить рядом с ионом  $\text{Ce}^{3+}$ , поскольку оба они вносят в кристаллическую решетку нескомпенсированный положительный заряд. С большей вероятностью «возмущающий» дефект является одновременно и компенсатором заряда для  $\text{Ce}^{3+}$ . В таком случае этим дефектом может являться либо катионная вакансия  $V_c^{2+}$  (или даже  $V_c^{3+}$ ), междуузельный анион или примесный ион кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Последнее предположение сделано на

основании того факта, что крайне трудно получить кристалл фторида, не содержащий остаточных примесей кислорода. Также в работе [6], описывающей процесс выращивания образцов, исследованных в данной работе, упоминается что при некоторых условиях роста (избыток  $\text{AlF}_3$ ) в полученных кристаллах образуются вкрапления оксифторида алюминия  $\text{AlOF}$  [62]. Данный факт показывает, что остаточное количество кислорода действительно могло войти в качестве примеси и в исследованные в рамках данной работы кристаллы. Случаи компенсации заряда иона  $\text{Ce}^{3+}$  междуузельным анионом  $\text{F}_i^-$  или примесным ионом кислорода подробно рассмотрены для кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{CaF}_2$  в работе [63]. Для пар  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_i^-$  в этой статье рассмотрено два неэквивалентных варианта расположения аниона, определяющие симметрию окружения иона  $\text{Ce}^{3+}$  как  $\text{C}_{3v}$  или  $\text{C}_{4v}$ . Другими словами, в таком высокосимметричном кристалле, как  $\text{CaF}_2$ , изменение положения междуузельного иона фтора изменяет класс симметрии окружения примесного иона, что приводит к изменению характера расщепления энергетических уровней. Однако, абсолютные значения положения уровней изменяются незначительно. Разделить эти два центра экспериментально авторам [63] позволил тот факт, что в  $\text{CaF}_2$  электрон-фононное взаимодействие  $5d$ -электронов иона  $\text{Ce}^{3+}$  невелико, и при температуре 2,2 К отчетливо наблюдаются бесфононные линии, что позволяет определить положение энергетических уровней с высокой точностью. Отсутствие бесфононных линий в спектрах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  не дает возможности различать центры ФЛ с незначительными отличиями в спектрах. Кроме того, поскольку локальное окружение иона  $\text{Ce}^{3+}$  имеет низкую симметрию, различия в положении компенсирующего аниона не изменяют класса симметрии  $\text{Ce}^{3+}$  и не могут качественным образом влиять на расщепление  $5d$ -состояний. Однако, воздействие примесного иона кислорода на расщепление  $5d$ -оболочки в  $\text{CaF}_2$  гораздо значительнее. Энергия наиболее низколежащего  $5d$ -состояния снижается на  $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$

(0,3 эВ) по сравнению со случаем компенсации заряда междуузельным анионом, одновременно наблюдается уширение полос в спектре ФЛ. Именно эти же явления характерны и для центра (*a*) в  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ . В то же время, в спектрах ФЛ многих фторидов, содержащих контролируемую либо нежелательную примесь кислорода (см. например [64]), наблюдается полоса, принадлежащая ионам  $\text{O}^{2-}$ . В спектрах ФЛ  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  такую полосу идентифицировать не удалось, поэтому вопрос о природе возмущения центра (*a*) на данный момент остается открытым. Однако, судя по всему, принципиально такой вариант зарядовой компенсации редкоземельных ионов в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  возможен, так как в спектрах излучения  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  была найдена полоса ФЛ, предположительно соответствующая свечению ионов кислорода (см. параграф 4.1.3).

### 3.1.4. Расчет эмпирических параметров ионов $\text{Ce}^{3+}$

Цикл работ П. Доренбоса (P. Dorenbos) [25, 60, 65, 66] описывает эмпирические взаимосвязи между энергиями  $4f$  и  $5d$  уровней различных лантаноидов в различных матрицах. Для серии трехвалентных лантанидов  $\text{Ce}^{3+}$  является «эталонным ионом», так как зная некоторые его параметры, можно предсказать свойства всех трехвалентных ионов лантаноидов, которые могут быть внедрены в данную матрицу. В данном параграфе определены некоторые из этих параметров для всех трех спектроскопически неэквивалентных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , идентифицированных в параграфе 3.1.2.

Энергия первого из  $4f \rightarrow 5d$  переходов иона  $\text{Ce}^{3+}$  зависит от расщепления  $5d$  оболочки кристаллическим полем, которое может быть представлено в виде двух процессов [65]. Первый из них — это смещение всех энергетических уровней иона, внедренного в соединение «А», в направлении более низких энергий относительно их положения в свободном ионе. Он характеризуется величиной, названной «сдвиг центроида» (centroid shift)  $\epsilon_c(A)$ ,

при этом «центроид»  $E_c$  определяется как среднее значение между положениями всех пяти невырожденных подуровней, а его сдвиг — как разность между «центроидом» свободного иона  $E_c(free) = 51230 \text{ см}^{-1}$  и иона, введенного в соединение «А»  $E_c(A)$ . За начало отсчета по шкале энергий берется основное состояние иона  $\text{Ce}^{3+}$ , т.е.  $(4f^1)^2 F_{5/2}$ . Второй процесс — это собственно расщепление уровней, он характеризуется «величиной расщепления кристаллическим полем» (crystal field splitting)  $\epsilon_{cfs}$ , определяемой как разность между энергиями самого высокоэнергетического и самого низкоэнергетического подуровней. Также используется «величина сдвига кристаллическим полем» (crystal field shift)  $\epsilon_s$ , равная разности между «центроидом» и энергией первого из переходов. В свободном ионе эта величина составляет  $\epsilon_s(free) = 1890 \text{ см}^{-1}$ . Одним из основных параметров модели является т.н. «красный сдвиг» (redshift) первого из  $4f \rightarrow 5d$  переходов иона в соединении А  $D(A)$ , который с учетом всего вышесказанного записывается как

$$D(A) = [E_c(free) - E_c(A)] + [\epsilon_s(A) - \epsilon_s(free)] = \epsilon_c(A) + \epsilon_s(A) - 1890 \text{ см}^{-1} \quad (3.1)$$

или

$$D(A) = \epsilon_c(A) + \frac{\epsilon_{cfs}(A)}{r(A)} - 1890 \text{ см}^{-1} \quad (3.2)$$

где  $r(A)$  отражает соотношение между  $\epsilon_s(A)$  и  $\epsilon_{cfs}(A)$ . Во всех приведенных величинах и соотношениях под «соединением А» следует понимать «кристаллографическую позицию А», так как для ионов в одном соединении, но в различных неэквивалентных кристаллографических позициях все эти величины будут различными. Поскольку далеко не для всех соединений известны положения бесфононных линий, и, соответственно, «истинные» положения энергетических уровней, при анализе в [65] используются максимумы полос, соответствующих  $4f \rightarrow 5d$  переходам иона  $\text{Ce}^{3+}$  в спектре поглощения либо в спектре возбуждения ФЛ церия. При этом также анализируется величина стоксова сдвига  $\Delta S$ .

В работе [65] собраны и проанализированы величины  $D(A)$ ,  $\epsilon_{cfs}(A)$ ,  $\epsilon_c(A)$  и  $\Delta S$ , рассчитанные из экспериментальных данных для серии различных фторидов, и установлены некоторые эмпирические закономерности между этими величинами и окружением примесного иона  $\text{Ce}^{3+}$ . В данном параграфе приведены эти величины для всех трех идентифицированных спектроскопически неэквивалентных центров ФЛ, и проверено выполнение указанных закономерностей. Значения величин даны в таблице 3.2. Точность значений, определяемая энергетическим разрешением системы регистрации и ошибкой аппроксимации, оценена в  $100 \text{ см}^{-1}$ . Значения в скобках для центра ФЛ (*a*) определены как энергии максимумов в спектре возбуждения ФЛ, остальные значения — как энергии гауссианов, суммой которых аппроксимирован спектр (см. параграф 3.1.3).

Согласно [65], «расщепление крист. полем»  $\epsilon_{cfs}(A)$  определяется формой и размерами координационного анионного полиэдра, в частности,  $\epsilon_{cfs}(A)$  имеет тенденцию к увеличению при уменьшении координационного числа иона. Для центров ФЛ (*b*) и (*c*) эта величина практически одинакова в пределах погрешности измерений, что, скорее всего, говорит о равных координационных числах кристаллографических позиций, в которых находятся формирующие эти центры ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , и одинаково низкой симметрии окружения в этих позициях. Численно это значение приблизительно совпадает с соединением  $\text{YF}_3$  ( $12484 \text{ см}^{-1}$ ), имеющего координационное число 9, как и большинство кристаллографических позиций  $\text{Sr}^{2+}$  в  $\text{SrAlF}_5$ . Для «возмущенного» центра (*a*) значение  $\epsilon_{cfs}$  существенно выше, что может объясняться наличием дефекта, обеспечивающего локальную компенсацию заряда  $\text{Ce}^{3+}$  у этого центра.

«Сдвиг центроида»  $\epsilon_c$  во фторидах изменяется в относительно небольших пределах ( $5130\text{--}8700 \text{ см}^{-1}$ ), и зависит, главным образом, от размера и заряда катионов, которые находятся во второй координационной сфере

Таблица 3.2. Параметры ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , находящиеся в различных кристаллографических позициях, рассчитанные согласно методологии, описанной в [65].

Параметр	ед. изм.	Центр ФЛ		
		(a)	(b)	(c)
Наиболее высокоэнергетичная полоса $4f \rightarrow 5d$	эВ	(6,68)	6,35	6,53
	$\text{см}^{-1}$	53880	51220	52670
Вторая полоса	эВ	(6,36)	5,86	6,17
	$\text{см}^{-1}$	51300	47260	49800
Третья полоса	эВ	(5,92)	5,46	5,89
	$\text{см}^{-1}$	47750	44070	47470
Четвертая полоса	эВ	(4,9)	5,17	5,41
	$\text{см}^{-1}$	39520	41670	43670
Наиболее низкоэнергетичная полоса $4f \rightarrow 5d$	эВ	4,63	4,84	5,01
	$\text{см}^{-1}$	37340	39060	40420
Наиболее высокоэнергетичная полоса излучения $5d \rightarrow 4f$	эВ	4,05	4,28	4,49
	$\text{см}^{-1}$	32670	34520	36210
Стоксов сдвиг $\Delta S$	$\text{см}^{-1}$	4680	4600	4280
«Красный сдвиг» $D(A)$	$\text{см}^{-1}$	12000	10280	8920
«Сдвиг крист. полем» $\epsilon_s(A)$	$\text{см}^{-1}$	8610	5590	6390
«Расщепление крист. полем» $\epsilon_{cfs}(A)$	$\text{см}^{-1}$	16530	12150	12260
«Центроид» $E_c(A)$	$\text{см}^{-1}$	45960	44650	46800
«Сдвиг центроида» $\epsilon_c(A)$	$\text{см}^{-1}$	5270	6580	4430

примесного иона. В случае многозарядного катиона малого размера, электронная плотность валентных электронов смещается в сторону этого иона, и оказывает меньшее влияние на  $\text{Ce}^{3+}$ . В случае центра (c) значение  $\epsilon_c$  является рекордно низким для фторидов. Это объясняется тем, что катион  $\text{Al}^{3+}$  имеет очень малые размеры и в то же время является трехзарядным. В [65]

не приведено значения  $\epsilon_c$  ни для одного фторида, содержащего  $\text{Al}^{3+}$ , очевидно из-за недостатка данных о спектроскопии  $\text{Ce}^{3+}$  в таких кристаллах, однако подчеркнута что «красный сдвиг»  $D(A)$  у таких соединений, как  $\text{LiCaAlF}_6$  и  $\text{SrAlF}_5$  является рекордно низким. Несколько увеличенное значение  $\epsilon_c$  у центра (a), все равно являющееся низким для фторидов, может быть объяснено наличием дефекта, обеспечивающего локальную компенсацию заряда  $\text{Ce}^{3+}$  у этого «возмущенного» центра. В [65] отмечено, что наличие иона кислорода в первой координационной сфере в качестве компенсатора заряда для  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  приводит к увеличению «красного сдвига»  $D(A)$ , что в большой степени обусловлено увеличением именно  $\epsilon_c$ . Что касается центра (b), то его  $\epsilon_c$  еще выше и приближается к соответствующим значениям для  $\text{BaF}_2$  ( $6474 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{BaLiF}_3$  ( $6543 \text{ см}^{-1}$ ), не содержащим многозарядных катионов малого радиуса. Причины наличия такого аномально высокого значения  $\epsilon_c$  для центра (b) остаются неисследованными, однако, не исключены отклонения от данной эмпирической модели. Так, в той же работе [65] для соединения  $\text{CsY}_2\text{F}_7$  наличие иона  $\text{Y}^{3+}$ , также обладающего малым размером по утверждению авторов этого исследования, не приводит к низкому значению  $\epsilon_c$  ( $6100\text{-}6300 \text{ см}^{-1}$ ). Для удобства сравнения указанных величин с другими соединениями, на рисунке 3.9 изображена схема, в которой отражены значения этих величин, взятые из [65] для серии фторидов, а также рассчитанные в данной работе значения для  $\text{SrAlF}_5$ .

## 3.2. Расчет расщепления электронной $5d^1$ -оболочки ионов $\text{Ce}^{3+}$ кристаллическим полем

### 3.2.1. Исходные данные и результаты расчета

Расчет производился в рамках модели обменных зарядов (см. параграф 2.3.2), в качестве исходных данных была взята структура кристалла

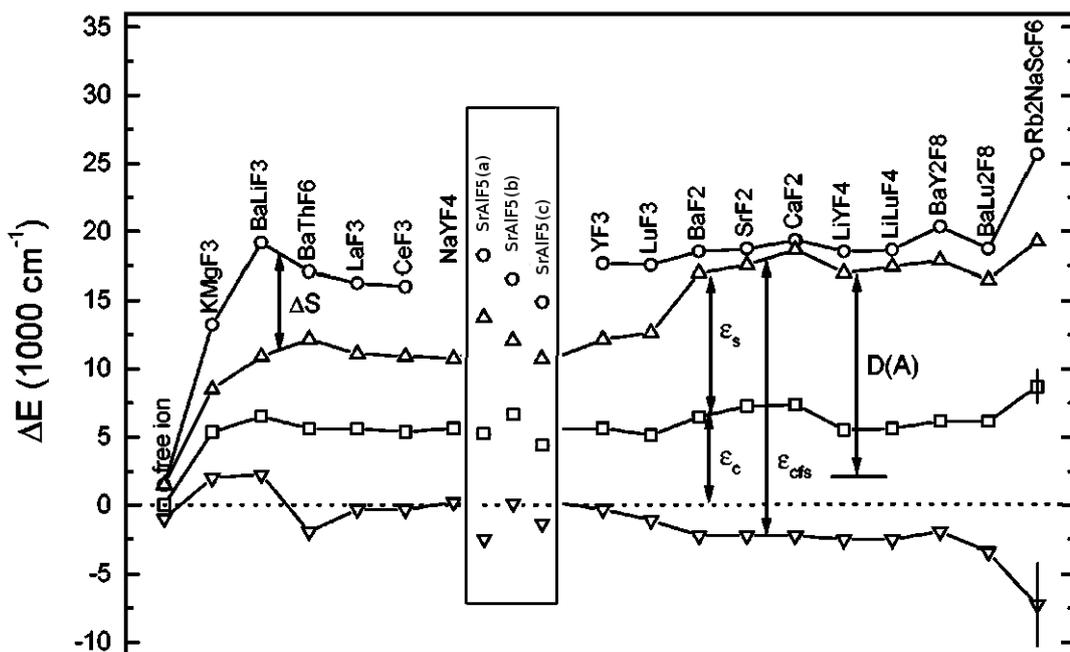


Рис. 3.9. Разность энергий между «центроидом» свободного иона  $\text{Ce}^{3+}$  и наиболее высокоэнергетичным  $5d$  уровнем ( $\nabla$ ), «центроидом» ( $\square$ ), наименее высокоэнергетичным  $5d$  уровнем ( $\triangle$ ) и релаксированным наименее высокоэнергетичным  $5d$  уровнем ( $\circ$ ) иона  $\text{Ce}^{3+}$  в различных соединениях, по данным [65].

$\text{SrAlF}_5$  из [4] и экспериментальные «истинные» спектры возбуждения ФЛ центров ( $b$ ) и ( $c$ ) с рисунков 3.8 и 3.6, соответственно. При этом предполагалось, что эти центры образованы ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающими ионы  $\text{Sr}^{2+}$  в регулярных узлах решетки, не вводя дополнительных дефектов для компенсации избыточного положительного заряда  $\text{Ce}^{3+}$ . Для центра ( $a$ ) расчет не производился по двум причинам: во-первых, не удалось получить четкий «истинный» экспериментальный спектр возбуждения этого центра и аппроксимировать его суммой гауссианов, и во-вторых, потому что неизвестен тип и кристаллографическое положение дефекта, «возмущающего» этот центр. Расчет производился для каждого из двух экспериментальных спектров и для каждой из четырех неэквивалентных позиций  $\text{Sr}^{2+}$ , в предположении что данный экспериментальный спектр получен от иона  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающего  $\text{Sr}^{2+}$  именно в данной позиции. Таким образом, суммарно

Таблица 3.3. Рассчитанные положения  $5d$  энергетических подуровней (в  $\text{см}^{-1}$ ) для четырех возможных позиций  $\text{Ce}^{3+}$ , соответствующих четырем неэквивалентным узлам  $\text{Sr}^{2+}$  в кристаллической решетке  $\text{SrAlF}_5$ . Расчет произведен для экспериментальных спектров возбуждения ФЛ центров (b) и (c). Нумерация положений  $\text{Sr}^{2+}$  соответствует [4].

Для эксп. данных центра (c)				Для эксп. данных центра (b)			
Sr-1	Sr-2	Sr-3	Sr-4	Sr-1	Sr-2	<b>Sr-3</b>	Sr-4
<b>40528</b>	40528	40528	40528	39313	39313	<b>39313</b>	39313
<b>42804</b>	42179	42074	42304	41812	41372	<b>41068</b>	41054
<b>47410</b>	48219	44794	46661	46679	45920	<b>44109</b>	45671
<b>49439</b>	50863	47837	50894	48276	48816	<b>47074</b>	49925
<b>52756</b>	52748	52764	52753	51888	51888	<b>51888</b>	51888

было произведено восемь расчетов. В качестве условий для подбора параметров модели — «обменных зарядов»  $G_s$ ,  $G_\sigma$  и  $G_\pi$  были выбраны условия наилучшего воспроизведения положения всех полос в экспериментальном спектре возбуждения ФЛ при «зафиксированных» положениях первой и последней полос. Результат расчетов воспроизведен в таблице 3.3 и в виде вертикальных линий на рисунках 3.6 и 3.8, нумерация кристаллографических позиций  $\text{Sr}^{2+}$  соответствует [4]. При расчете не принималось во внимание электрон-фононное взаимодействие, т.е. рассчитанные энергии уровней должны соответствовать бесфононным линиям, которые для  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  экспериментально не наблюдались. Однако, сравнивать рассчитанные и экспериментальные спектры позволяет предположение, что электрон-фононное взаимодействие проявляется одинаково для всех  $5d$ -подуровней, и сдвиг максимума вибронной полосы относительно положения бесфононной линии одинаков для всех  $5d$ -линий у одного и того же центра ФЛ. Аналогичное предположение было сделано при сопоставлении теоретических и экспериментальных данных о  $4f \rightarrow 5d$  переходах в лантаноидах в работе [56].

### 3.2.2. Метод определения кристаллографической позиции иона $\text{Ce}^{3+}$ для «регулярных» центров ФЛ

Прямое сравнение экспериментальных спектров ФЛ различных центров и расчетов расщепления для разных кристаллографических позиций позволяет сделать вывод о том, какое именно кристаллографическое положение занимает ион  $\text{Ce}^{3+}$ , формируя данный центр ФЛ. Так, из рисунка 3.6 видно, что наилучшее воспроизведение экспериментального спектра центра (*c*) достигнуто при расчете для позиции Sr-1, т.е. центр (*c*), по всей видимости, сформирован замещением иона  $\text{Sr}^{2+}$  ионом  $\text{Ce}^{3+}$  в позиции Sr-1. Аналогично, из рисунка 3.8 следует, что центр (*b*) с наибольшей вероятностью сформирован замещением иона  $\text{Sr}^{2+}$  ионом  $\text{Ce}^{3+}$  в позиции Sr-3. В обоих случаях зарядовая компенсация осуществляется дефектом, расположенным относительно далеко от иона, так что он не оказывает существенного влияния на расщепление  $5d$ -подуровней. Под «регулярными» центрами ФЛ понимаются именно такие случаи, т.е. данный метод не может быть применен напрямую к «возмущенному» центру (*a*). Однако, не полное соответствие экспериментального и теоретического расщеплений даже для «регулярных» центров может объясняться как раз слабым влиянием зарядокомпенсирующего дефекта, а также тем, что электрон-фононное взаимодействие в расчетах не было учтено. В таблице 3.4 приведены значения рассчитанных параметров кристаллического поля, вместе со значениями параметров аппроксимации модели  $G_s$ ,  $G_\sigma$  и  $G_\pi$ , для двух идентифицированных выше центров.

Предложенный метод определения кристаллографической позиции иона  $\text{Ce}^{3+}$  для «регулярных» центров ФЛ базируется на полуэмпирической модели обменных зарядов и поэтому не может быть признан безусловно надежным без проверки признанными методами, такими как, например, оптически-детектированный магнитный резонанс. В рамках данной работы

Таблица 3.4. Параметры кристаллического поля (в  $\text{см}^{-1}$ , нормализованные по Стивенсу) для двух идентифицированных позиций  $\text{Ce}^{3+}$ , соответствующих кристаллографическим позициям  $\text{Sr}^{2+}$  в  $\text{SrAlF}_5$ . Расчет для позиции Sr-1 был произведен по экспериментальному спектру центра (c), для позиции Sr-3 по спектру центра (b).

CFP	Sr-1	Sr-3
$B_2^{-2}$	3190	3441
$B_2^{-1}$	-6296	8276
$B_2^0$	1708	3998
$B_2^1$	1068	3356
$B_2^2$	8740	4662
$B_4^{-4}$	962	-1318
$B_4^{-3}$	1871	1672
$B_4^{-2}$	-3898	2893
$B_4^{-1}$	-1156	968
$B_4^0$	1408	2036
$B_4^1$	-1149	-876
$B_4^2$	2235	859
$B_4^3$	20445	-2398
$B_4^4$	-6179	-6739
$G_s$	2,07	1,000
$G_\sigma$	2,07	2,550
$G_\pi$	2,85	4,450

такая проверка произведена не была. Однако, предложенный метод позволяет получить предварительные данные о занимаемой кристаллографической позиции «регулярных» центров ФЛ с помощью относительно простого расчета, без применения дорогостоящих экспериментальных методик. Этот метод может быть применен к кристаллам со сложной структурой, в кото-

рых ионы лантаноидов занимают несколько неэквивалентных позиций и в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются  $4f \rightarrow 5d$  переходы.

### 3.3. Выводы по главе 3

В результате исследования внутрицентральной люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на основании низкотемпературных спектров ФЛ и возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , полученных методами время-разрешенной лазерной спектроскопии и спектроскопии с использованием синхротронного излучения, а также в результате проведения расчета в рамках полуэмпирической модели обменных зарядов установлено:

1. В спектрах оптического поглощения и возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  проявляется набор полос, соответствующих межконфигурационным переходам  $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$  в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ , расположенных в нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях.
2. Установлено, что число спектроскопически неэквивалентных центров ФЛ, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  равно трем, причем в двух случаях («регулярные» центры, обозначенные  $(b)$  и  $(c)$ ) ионы  $\text{Ce}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Sr}^{2+}$  в регулярных узлах решетки, а компенсация заряда производится удаленным дефектом, не влияющим значительно на расщепление  $5d$ -оболочки примесного иона.
3. Один из центров ФЛ, обозначенный  $(a)$ , образован ионом  $\text{Ce}^{3+}$ , рядом с которым расположен дефект, по всей видимости служащий для компенсации избыточного положительного заряда примесного иона. Данный дефект существенным образом искажает кристаллическое поле, что отражается на расщеплении  $5d$ -подуровней  $\text{Ce}^{3+}$ . Такие центры в литературе названы «возмущенными». Природа «возмущающего»

дефекта в данном случае точно не установлена, однако наиболее вероятными случаями признаны: ион неконтролируемой примеси  $O^{2-}$ , замещающий ион  $F^-$  в первой координационной сфере  $Ce^{3+}$ ; катионная вакансия  $V_c^{2+}$  (или даже  $V_c^{3+}$ ); или междуузельный ион  $F^-$ .

4. Для всех трех обнаруженных центров ФЛ определены такие эмпирические параметры модели П. Доренбоса [65], как стоксов сдвиг  $\Delta S$ , «красный сдвиг»  $D(A)$ , «сдвиг крист. полем»  $\epsilon_s(A)$ , «расщепление крист. полем»  $\epsilon_{cfs}(A)$ , «сдвиг центроида»  $\epsilon_c(A)$ . Проанализированы зависимости между этими параметрами и кристаллической структурой  $SrAlF_5$ , описанные в указанной модели.
5. В рамках модели обменных зарядов произведен расчет расщепления электронных  $5d$ -оболочек для четырех различных неэквивалентных позиций ионов  $Ce^{3+}$ , замещающих ионы  $Sr^{2+}$ . Определены параметры кристаллического поля для такого замещения.
6. Предложен метод для определения кристаллографической позиции иона  $Ce^{3+}$  для «регулярных» центров ФЛ. Данный метод базируется на полуэмпирической модели обменных зарядов и позволяет получить предварительные данные о занимаемой кристаллографической позиции «регулярных» центров ФЛ с помощью относительно простого расчета. Этот метод может быть применен к кристаллам со сложной структурой, в которых ионы лантаноидов занимают несколько неэквивалентных позиций, и в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются  $4f \rightarrow 5d$  переходы.
7. С помощью предложенного метода выявлено, что центр ФЛ ( $c$ ) сформирован замещением иона  $Sr^{2+}$  ионом  $Ce^{3+}$  в позиции Sr-1. Аналогично, центр ( $b$ ) с наибольшей вероятностью сформирован замещением иона  $Sr^{2+}$  ионом  $Ce^{3+}$  в позиции Sr-3.

8. Из анализа представленного в данной главе материала и литературных данных следует, что для разработки полностью твердотельного импульсного перестраиваемого лазера на основе  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  центр (a) является наиболее перспективным, так как, во-первых, позволяет использовать в качестве накачки четвертую гармонику лазера на иттрий-алюминиевом гранате (266 нм), производимого промышленностью, а во-вторых, имея более широкую полосу ФЛ, позволяет перестройку длины волны излучения в более широких пределах, чем другие центры ФЛ или даже уже разработанные лазеры на кристалле  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ . В связи с этим требуется детальное дальнейшее изучение природы «возмущения» центра (a), и поиск возможности выращивать кристаллы, в которых данный центр преобладает.

## 4. ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{SrAlF}_5$

В кристаллах  $\text{SrAlF}_5$ , как номинально чистых, так и легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , помимо собственной и люминесценции и люминесценции примесных центров (контролируемые примеси), наблюдается также люминесценция, связанная с собственными дефектами либо с неконтролируемыми примесями. Так как анализ собственной люминесценции кристалла и процессов передачи энергии невозможен без учета люминесценции дефектов кристаллической структуры, изучение ФЛ дефектов в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  также является задачей данного исследования. В рамках данной работы не сделано попыток достоверно установить природу того или иного свечения, относящегося к собственным дефектам либо неконтролируемым примесям, однако выдвигаются некоторые предварительные гипотезы на эту тему. Также в данном разделе рассматривается люминесценция центров ФЛ, образованных ионами  $\text{Gd}^{3+}$ , так как в данных кристаллах наблюдается связь между люминесценцией дефектов и ионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Основные результаты данной главы опубликованы в работах [67–72].

### 4.1. Люминесценция дефектов в кристаллах $\text{SrAlF}_5$

#### 4.1.1. Собственные дефекты в нелегированных кристаллах

Спектры ФЛ номинально чистых кристаллов  $\text{SAF}$  при  $T=300$  К содержат широкую ( $\text{FWHM}=0,84$  эВ) полосу с максимумом  $3,10$  эВ. При низких температурах максимум сдвигается до  $2,85$  эВ, появляется новая полоса  $4,45$  эВ. Обе полосы хорошо аппроксимируются гауссианами. Время-разрешенные спектры ФЛ (рисунок 4.1) показывают, что максимум спектра быстрого (наносекундного) компонента в полосе  $2,85$  эВ смещен в высокоэнергетическую область на  $50$  мэВ, в то время как в полосе  $4,45$  эВ спектры

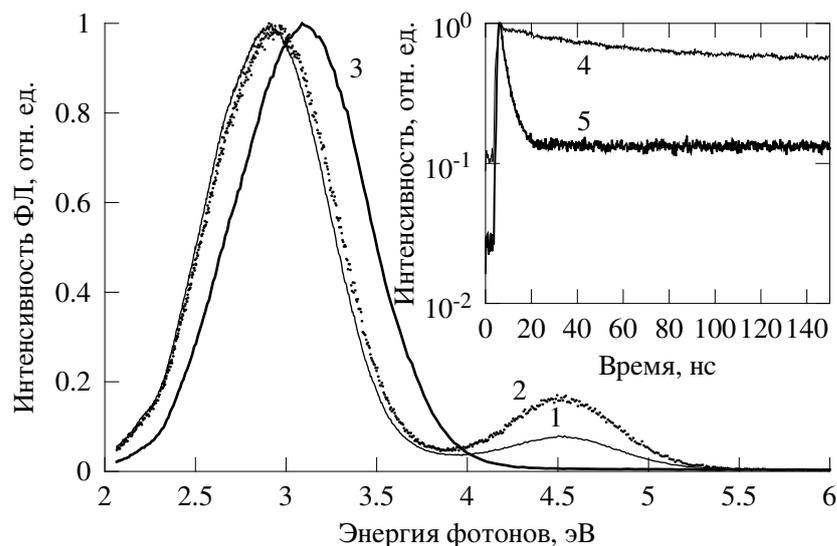


Рис. 4.1. Время-разрешенные спектры ФЛ нелегированных кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ ,  $E_{\text{возб}}=7,7$  эВ,  $T=8,8$  К: время-интегрированный спектр (1); спектр, записанный в быстром временном окне с параметрами  $\Delta t_1=14,4$  нс и  $\delta t_1=2,8$  нс (2);  $T=300$  К,  $E_{\text{возб}}=10,41$  эВ (3). На вставке: кинетика затухания ФЛ кристаллов SAF при  $T=8,8$  К:  $E_{\text{возб}}=10,96$  эВ,  $E_{\text{изл}}=3,0$  эВ (4) и 4,5 эВ (5).

ФЛ всех компонент практически совпадают. Кинетика затухания ФЛ в полосе 2,85 эВ содержит экспоненциальную компоненту  $\tau=42$  нс, и составляющую микросекундного диапазона (имеющую существенно бóльшую интенсивность); в полосе 4,45 эВ короткая составляющая ( $\tau=3,5$  нс) доминирует (вставка на рисунке 4.1). Обе полосы имеют совершенно разные спектры возбуждения. Они эффективно возбуждаются в области прозрачности кристалла и с меньшей эффективностью — в области края фундаментального поглощения, а так же при межзонном возбуждении (рисунок 4.2).

Таким образом, в чистых кристаллах SAF люминесценция указанных полос возбуждается преимущественно в области прозрачности при энергии возбуждения  $E_{\text{возб}} < E_g$ . При этом спектр ФЛ не меняется при разных значениях энергии возбуждающих фотонов. Поэтому наблюдаемые в спектре ФЛ полосы с энергией 2,85 и 4,45 эВ следует связать с люминесценцией дефектов кристаллической структуры, образованных при росте кристалла.

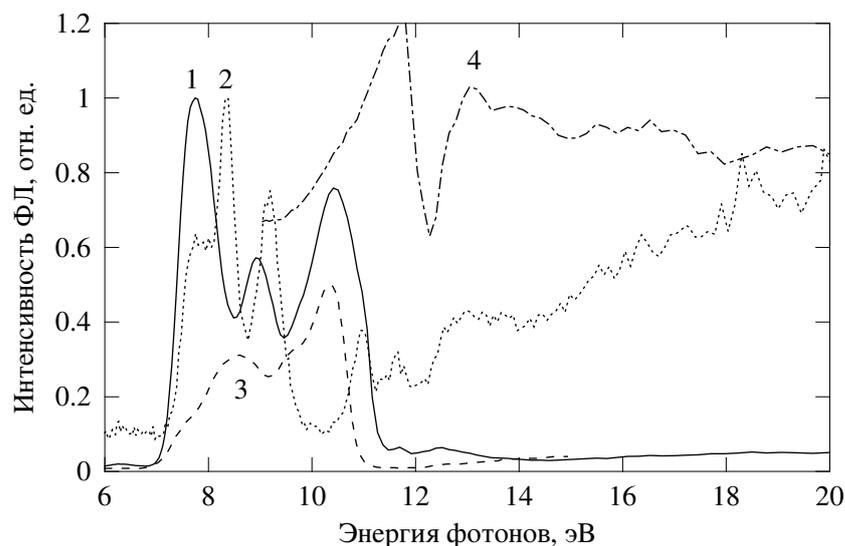


Рис. 4.2. Спектры возбуждения ФЛ нелегированных кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ ,  $T=8,8$  К:  $E_{\text{изл}}=3,0$  эВ (1),  $E_{\text{изл}}=4,5$  эВ (2);  $T=300$  К,  $E_{\text{изл}}=3,0$  эВ (3). Для сравнения представлен спектр отражения нелегированных кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  при  $T=10$  К (4). Кривые (1) и (2) нормализованы на их максимумы, кривые (3) и (4) нормализованы произвольно для наилучшего отображения.

Различие в спектрах ФЛ быстрой и медленной компонент, а также форма и параметры кинетики затухания ФЛ указывают на проявление излучательных переходов с синглетных и триплетных возбужденных состояний некоторого центра свечения. Поскольку большинству максимумов одного спектра возбуждения соответствуют минимумы другого, данные процессы являются конкурирующими. Возбуждение свечения с  $E_{\text{изл}}=3,0$  эВ и особенно  $E_{\text{изл}}=4,5$  эВ в области создания экситонов (полосы в области 11 эВ в спектрах возбуждения ФЛ, рисунок 4.2) указывает, что свечение на дефектах при низких температурах может возбуждаться не только при внутрицентровом возбуждении фотонами с энергией  $E_{\text{возб}} < E_g$ , но и при образовании связанных экситонов. Данный пик отсутствует в спектре, записанном при  $T=300$  К, что может объясняться их температурной диссоциацией. В работе [35] пик в спектрах возбуждения ФЛ ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , находящийся около 11,0 эВ, был также интерпретирован как соответствующий созданию

экситонных состояний, локализованных на  $Mn^{2+}$ . Кроме того, люминесценция с  $E_{изл}=3,0$  эВ и  $4,5$  эВ может возбуждаться и в результате рекомбинации электронов и дырок (хотя и с меньшей эффективностью для полосы  $E_{изл}=3,0$  эВ).

Форма полосы с максимумом  $2,85$  эВ при  $T=10$  К не зависит от энергии возбуждения (см. рисунок 4.3). При анализе высокоэнергетической части спектра, изображенной на вставке, следует учесть, что при получении данных кривых использовалась ССD-камера, спектр чувствительности которой смещен в низкоэнергетичную область относительно спектра ФЭУ, использованного при получении данных с рисунка 4.1. Однако несмотря на это, можно заметить, что форма и положение полосы  $4,5$  эВ меняется при изменении энергии возбуждения. Это может свидетельствовать о наличии в данном кристалле нескольких типов дефектов с похожей энергетической структурой, например, занимающих неэквивалентные позиции в кристаллической решетке. Однако вид спектра при возбуждении в области создания связанных экситонных состояний ( $10,95$  эВ, кривая 4 на рисунке 4.3) позволяет считать что такие состояния образуются на дефектах всех этих типов.

Спектры рентгенолюминесценции кристаллов нелегированного  $SrAlF_5$  (рисунок 4.4) показывают в целом те же закономерности, что и при ВУФ-возбуждении, но при  $90$  К не проявляется полоса с максимумом  $4,5$  эВ. Еще одно отличие состоит в том, что при понижении температуры от  $300$  до  $90$  К выход РЛ понижается (см. кривую 3 на рисунке 4.4), что должно быть связано с особенностями процессов передачи энергии. Наличие термостимулированной люминесценции показывает, что в данном случае люминесценция является результатом рекомбинационных процессов. Подробнее процессы передачи энергии различным центрам люминесценции описаны в главе 5.

Несмотря на то, что данные дефекты (по крайней мере, излучающий

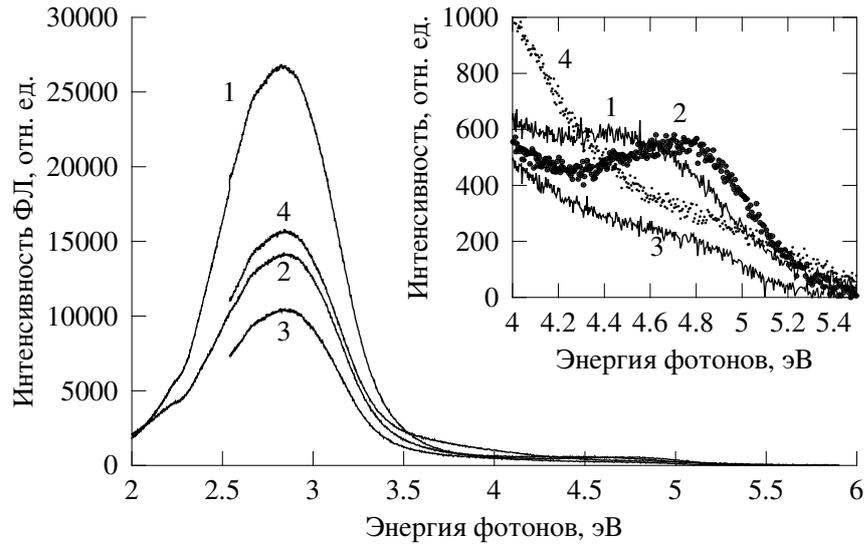


Рис. 4.3. Спектры ФЛ нелегированных кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  при  $T=10$  К,  $E_{\text{возб}}=7,76$  эВ (1), 8,34 эВ (2), 9,17 эВ (3), 10,95 эВ (4). На вставке: те же кривые, в увеличенном масштабе. При записи данных спектров использовалась CCD-камера.

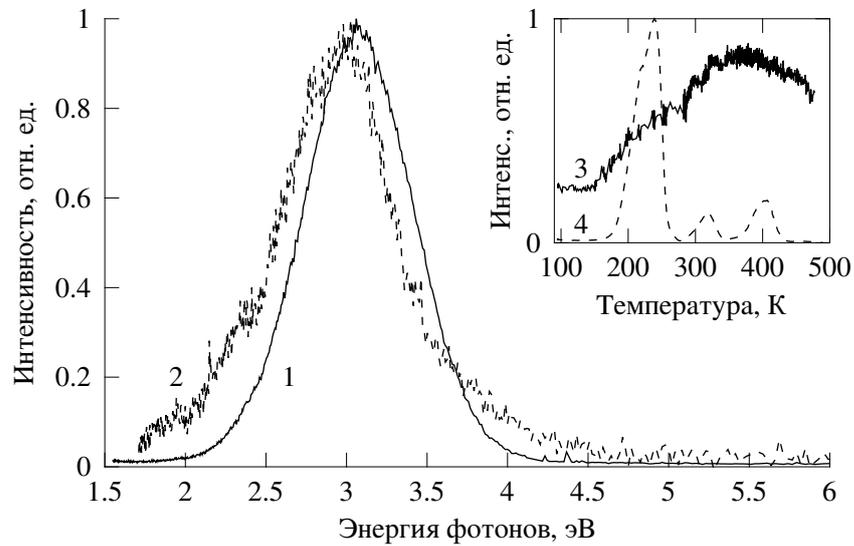


Рис. 4.4. Спектры рентгенолюминесценции ( $E_{\text{возб. макс.}}=20$  кэВ) кристаллов нелегированного  $\text{SrAlF}_5$  при  $T=300$  К (1) и при  $T=90$  К (2). На вставке: температурная зависимость выхода люминесценции в полосе 3 эВ, записанная при охлаждении кристалла (3) и кривая термовысвечивания в этой полосе после облучения при 90 К, при скорости нагрева 20 К/мин (4).

в 2,85 эВ) присутствуют абсолютно во всех образцах, изученных в данной работе, ни в одной статье других исследователей они не упомянуты, а в некоторых случаях (например, в работе [35]) из представленного экспериментального материала можно явно заключить что они отсутствуют. Скорее всего, данные дефекты возникают как следствие использованной при подготовке образцов технологии выращивания кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ . К сожалению, недостаток работ по ВУФ-спектроскопии этого соединения не дает возможности проанализировать влияние метода получения кристаллов на наличие данных дефектов.

#### 4.1.2. Дефекты в кристаллах, легированных $\text{Ce}^{3+}$

Из рисунка 4.5 видно, что при возбуждении в полосу 8,3 эВ при  $T=10$  К, помимо группы полос ФЛ иона  $\text{Ce}^{3+}$  проявляется полоса 2,9 эВ. При комнатной температуре она сдвигается в 3,1 эВ, как и в чистых кристаллах. На время-разрешенных спектрах в медленном временном окне (в котором излучение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  не регистрируется) видно, что форма этой полосы полностью соответствует аналогичной в нелегированном кристалле. Спектр возбуждения ее по структуре также совпадает с наблюдаемым в чистом кристалле, однако, наблюдается перераспределение интенсивности в полосах. Наблюдение полосы 4,5 эВ затруднено из-за перекрытия с полосами ФЛ ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , однако косвенно ее наличие можно контролировать по кинетике затухания полос 4,27 и 4,47 эВ. При возбуждении фотонами с энергиями менее 11 эВ быстрых (около 3 нс) компонентов кинетики выявлено не было, что говорит об отсутствии данной полосы ФЛ.

#### 4.1.3. Дефекты в кристаллах, легированных $\text{Gd}^{3+}$

Те же полосы ФЛ дефектов характерны и для кристаллов, легированных ионами  $\text{Gd}^{3+}$ . Полоса 2,9 эВ проявляет все те же свойства, что и в

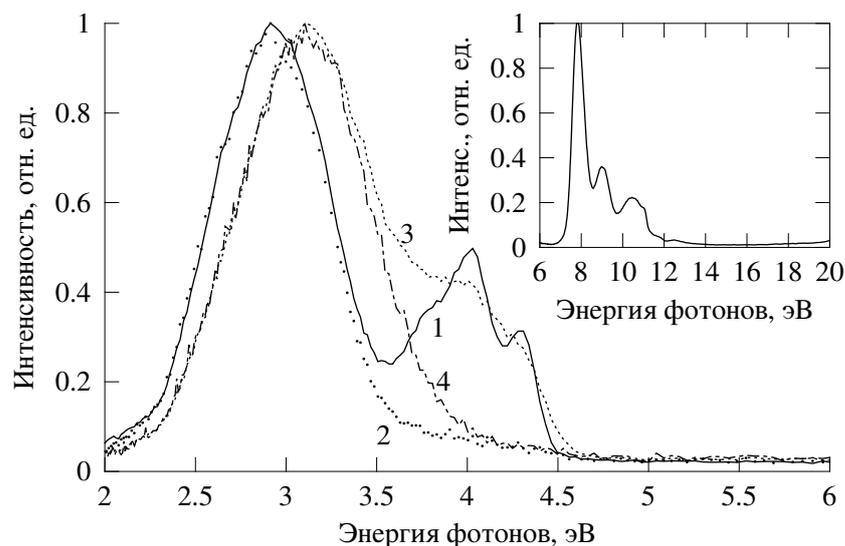


Рис. 4.5. Время-разрешенные спектры ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при  $E_{\text{возб}}=8,3$  эВ: время-интегрированный (1) и спектр, записанный в медленном временном окне (2) при  $T=10$  К, время-интегрированный (3) и спектр, записанный в медленном временном окне (4) при  $T=300$  К. Параметры временного окна  $\Delta t_2=35$  нс и  $\delta t_2=123$  нс. На вставке: спектр возбуждения люминесценции при  $T=10$  К и  $E_{\text{изл}}=2,9$  эВ.

нелегированных кристаллах (см. рисунки 4.6, кривые 1, 2 и 4.7, кривые 1, 2). Что касается группы полос 4,5–4,9 эВ, то они проявляются только при возбуждении фотонами с энергией  $E_{\text{возб}} > 10,5$  эВ, то есть в полосе образования связанных экситонных состояний (см. рисунок 4.7, кривая 7).

Наряду с этими, уже описанными в параграфе 4.1.1, полосами ФЛ, в спектрах кристалла  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  наблюдаются также полосы с максимумами 2,2 эВ, 5,6 эВ (рисунок 4.6, кривая 3), и характеристическая линия люминесценции иона  $\text{Gd}^{3+}$  (3,97 эВ). В спектре возбуждения с энергией регистрируемого излучения 2,2 эВ имеется широкая полоса с максимумом 6,5 эВ, а, начиная с 7,5 эВ, спектр модулирован, по всей видимости, поглощением дефектов, излучающих в 2,9 эВ (рисунок 4.7, кривые 5, 6). Однако в отсутствие спектра поглощения кристалла в ВУФ-области, нельзя исключить и другие варианты происхождения структуры, перекрывающей диапазон 8–11 эВ, например, возможность передачи энергии между дефек-

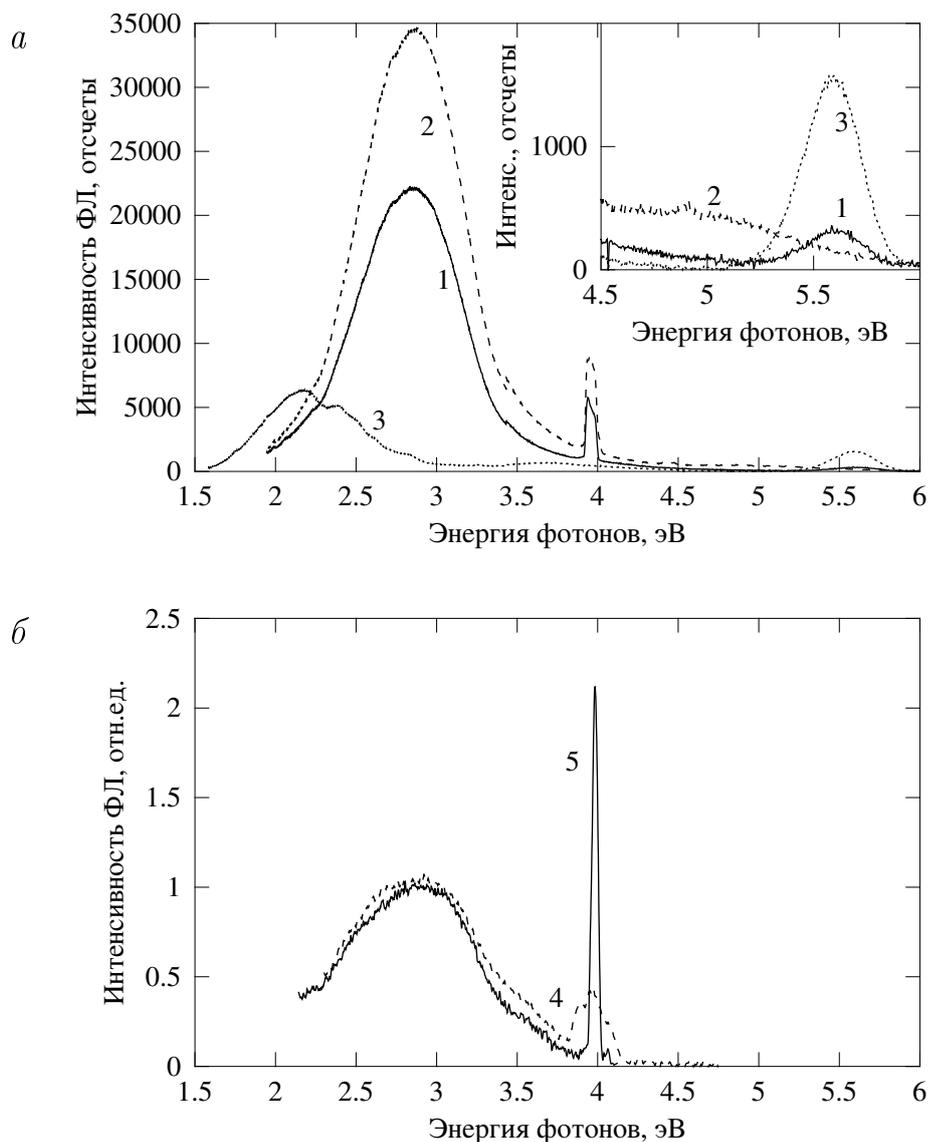


Рис. 4.6. Спектры люминесценции кристаллов  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при  $T=10\text{ K}$  (а) и при  $T=300\text{ K}$  (б).  $E_{\text{возб}}=9\text{ эВ}$  (1),  $10,9\text{ эВ}$  (2),  $6,5\text{ эВ}$  (3),  $12,7\text{ эВ}$  (4),  $10,7\text{ эВ}$  (5). На вставке (а) те же кривые, в увеличенном масштабе. На рисунке (б) спектры нормированы на значение интенсивности в полосе  $3\text{ эВ}$ .

тами. Данная полоса имеет кинетику затухания микросекундного диапазона, и с практически одинаковой эффективностью возбуждается как при  $T=10\text{ K}$ , так и при комнатной температуре. Все свойства данной полосы люминесценции делают ее схожей с полосами ФЛ иона  $\text{O}^{2-}$  во фторидных и фторхлоридных матрицах [45, 73–75]. Центры, обладающие похожими фо-

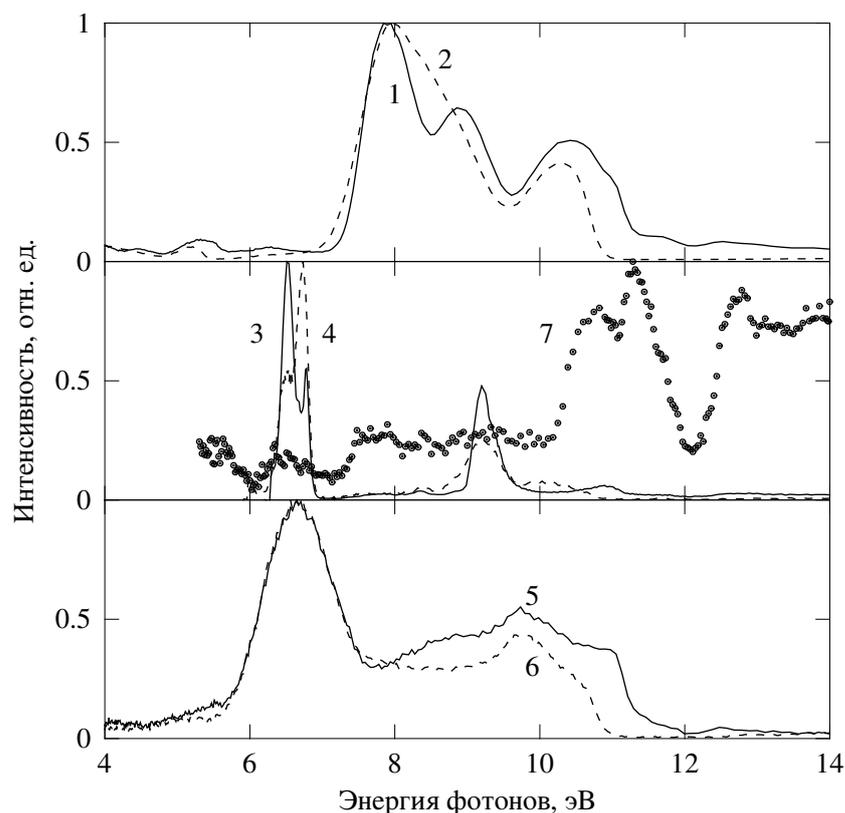


Рис. 4.7. Спектры возбуждения ФЛ кристаллов  $Gd^{3+}:SrAlF_5$  при  $T=10$  К (сплошная линия) и при  $T=300$  К (пунктир).  $E_{изл}=2,75$  эВ (1,2), 5,6 эВ (3,4), 2,06 эВ (5,6). Точками показан спектр при  $T=10$  К и  $E_{изл}=4,9$  эВ (7).

толюминесцентными свойствами, были найдены в щелочно-галлоидных кристаллах [76]. Для кристаллов  $BaF_2$  [77] и  $LiBaF_3$  [64] данные электронного парамагнитного резонанса подтверждают, что эта ФЛ относится к люминесценции  $O^{2-}$ , причем полосы в спектре возбуждения ФЛ соответствуют переходам с  $2p$ -состояний  $O^{2-}$  в зону проводимости [78]. На основании этого сравнения можно предварительно заключить, что описываемая полоса ФЛ в кристаллах  $Gd^{3+}:SrAlF_5$  может принадлежать ионам  $O^{2-}$ , возможно, служащим также для компенсации избыточного положительного заряда при замещении ионов  $Sr^{2+}$  на  $Gd^{3+}$ . Стоит отметить, что, как и центр ФЛ, излучающий в 2,9 эВ, данный, предположительно, кислородный центр при низких температурах возбуждается при образовании локализованных на нем экситонных состояний (4.7, кривые 5, 6).

В абсолютном большинстве  $Gd^{3+}$ -содержащих соединений (см. например параграф 4.2.2), ионы гадолиния проявляются в виде характеристической линии в спектрах ФЛ, расположенной в 3,97 эВ (312 нм). Эта ФЛ соответствует переходам  ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$  электронной конфигурации  $4f^7$ , и возбуждается при облучении кристалла фотонами с энергиями, соответствующими переходам  $Gd^{3+}$  из основного  ${}^8S_{7/2}$  состояния в высоколежащие состояния этой конфигурации. В кристалле  $Gd^{3+}:SrAlF_5$  ситуация несколько отличается, так как внутрицентровое возбуждение иона  $Gd^{3+}$  не приводит к его люминесценции. В то же время, линии в области 6,52 эВ на спектре возбуждения полосы 5,6 эВ (рисунок 4.7, кривые 3,4) в точности соответствуют энергии переходов  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G$ , указывая на возможность эффективного переноса энергии с  ${}^6G$ -состояний ионов Gd на другой центр ФЛ.  $4f-4f$  переходы в редкоземельных ионах являются запрещенными, однако этот запрет частично снимается кристаллическим полем, из-за смешения волновых функций  $4f$  и  $5d$  состояний. Тем не менее, такие переходы имеют длинные времена затухания, в связи с малой вероятностью перехода, поэтому передача энергии каким-либо дефектам может происходить с высокой вероятностью. В случае  $Gd^{3+}:SrAlF_5$  такой дефект может находиться недалеко от иона  $Gd^{3+}$ , так как при замещении ионов  $Sr^{2+}$  на  $Gd^{3+}$  требуется компенсация избыточного положительного заряда. Люминесценция 5,6 эВ не возбуждается в области фундаментального поглощения кристалла, и не проявляется в спектрах рентгено- и катодолюминесценции. Также следует отметить, что это свечение не было обнаружено ни в  $Ce^{3+}:SrAlF_5$ , ни в нелегированном кристалле.

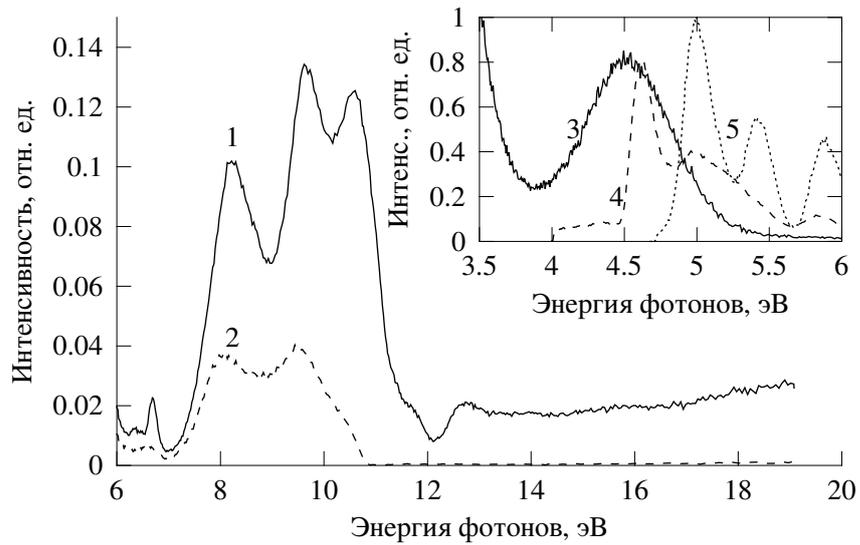


Рис. 4.8. Спектры возбуждения люминесценции кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  с  $E_{\text{изл}}=3,80$  эВ, записанные в быстром временном окне с параметрами  $\Delta t_1=21$  нс,  $\delta t_1=10$  нс, при  $T=10$  К (1) и при  $T=300$  К (2). Вставка изображает перекрытие между полосой ФЛ дефекта в нелегированном кристалле (3) и полосами возбуждения центров (a), кривая 4 и (c), кривая 5, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  (см. главу 3), при  $T=10$  К.

## 4.2. Передача энергии от дефектов к редкоземельным центрам люминесценции

### 4.2.1. Передача энергии в кристаллах $\text{SrAlF}_5$

В спектрах возбуждения ФЛ примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  в ВУФ-области проявляется серия полос с максимумами 8,2, 9,0 и 10,7 эВ. В кинетике затухания этих полос наносекундные компоненты преобладают (см. время-разрешенные спектры на рисунке 4.8), что свидетельствует о том, что излучают именно ионы  $\text{Ce}^{3+}$ . Данные полосы напоминают аналогичные полосы в спектрах возбуждения ФЛ собственных дефектов кристалла, что указывает на возможную передачу энергии между дефектами и ионами примеси. Вставка на рисунке 4.8 иллюстрирует перекрытие полос ФЛ собственных дефектов, излучающих в 4,5 эВ (кривая 3), и полосы возбуждения  $4f \rightarrow 5d$  переходов центров (a) и (c), образованных

ионами  $\text{Ce}^{3+}$  (см. главу 3). При этом, перекрытие между полосами можно считать бóльшим для центра (*a*) и меньшим для (*c*). Полоса возбуждения центра (*b*) на рисунке не показана, но находится в 4,8 эВ, что должно соответствовать промежуточной степени перекрытия. Действительно, в спектре ФЛ при возбуждении в данной области (8,3 эВ, рисунок 4.5, кривая 1) четко проявляются полосы центра (*a*) в 3,8 и 4,0 эВ и центра (*b*) в 4,0 и 4,2 эВ, однако полоса центра (*c*) в 4,4 эВ отсутствует. Все это свидетельствует о наличии эффективного канала передачи энергии от дефекта, излучающего в 4,5 эВ, к ионам  $\text{Ce}^{3+}$ . Самая простая модель такого канала передачи — перепоглощение излучения — в данном случае неприменима. Во-первых, данный канал функционирует и при комнатных температурах, в то время как излучение дефектов 4,5 эВ при комнатной температуре потушено. Во-вторых, кинетика затухания ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в таком случае являлась бы функцией свертки кинетики ФЛ дефекта и самого иона церия, в результате чего наблюдалось бы «разгорание» люминесценции. На рисунке 4.9 изображены эти кинетики, причем заметного разгорания не наблюдается. В связи с этим логичным является предположение о резонансном безызлучательном механизме передачи энергии, который осуществляется, по-видимому, через диполь-дипольное взаимодействие. При этом вероятность такой передачи оказывается много выше, чем излучательного перехода в дефекте, в результате чего ФЛ этих дефектов (полоса 4,5 эВ) в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  не наблюдается.

Несмотря на то, что внутрицентровое возбуждение ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  не проявляется из-за наличия стока энергии с этих ионов на другие центры ФЛ, характеристическая полоса люминесценции 3,97 эВ (312 нм) все же наблюдается в спектрах ФЛ при возбуждении фотонами с энергией  $E_{\text{возб}} > 7,0$  эВ (см. рисунок 4.6, кривая 1). Спектры возбуждения этой полосы, как и в случае с  $\text{Ce}^{3+}$ , содержат серию полос в ВУФ-области (рису-

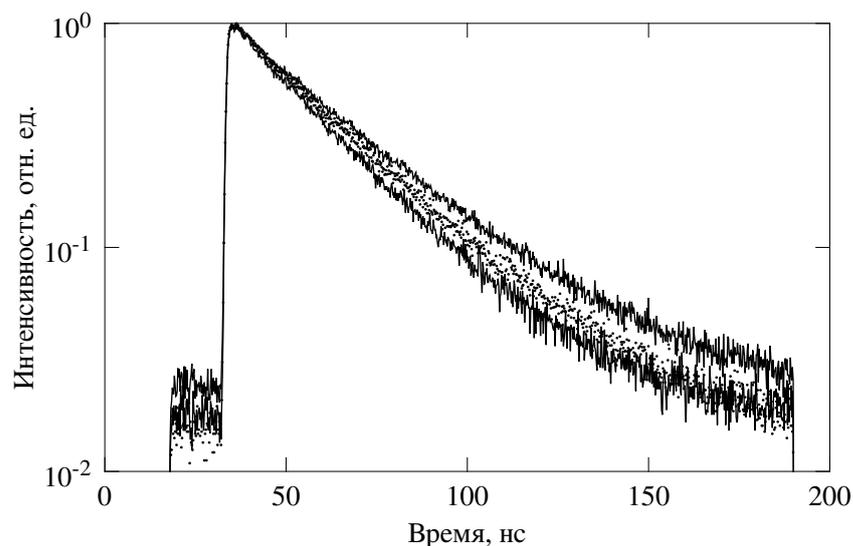


Рис. 4.9. Кинетики ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , записанные при  $T=10\text{ К}$  и  $E_{\text{возб}}=9,7\text{ эВ}$ . На графике сверху вниз:  $E_{\text{изл}}=3,79\text{ эВ}$ ;  $E_{\text{изл}}=4,02\text{ эВ}$ ;  $E_{\text{изл}}=4,27\text{ эВ}$ . Значения постоянных затухания приведены в таблице 3.1.

нок 4.10), что позволяет предположить аналогичную передачу энергии от дефектов к ионам  $\text{Gd}^{3+}$ . При этом ионы  $\text{Gd}^{3+}$  переводятся из основного  $^8\text{S}_{7/2}$  состояния  $4f^7$  конфигурации непосредственно в  $^6\text{P}_{7/2}$  состояние, из которого и происходит излучательный переход. Такая схема не задействует уровни  $^6\text{G}$ , в результате чего дальнейшая передача энергии на дефект, излучающий в  $5,6\text{ эВ}$ , невозможна.

Стоит также отметить малую эффективность данного канала передачи энергии при  $T=10\text{ К}$ , и более высокую при комнатной температуре. Перекрывание полосы ФЛ дефекта и иона  $\text{Gd}^{3+}$  невысоко при низких температурах, однако при повышении температуры стоит ожидать уширения полосы ФЛ дефекта, что должно привести к более надежному перекрытию. Другими словами, при участии фононов транспорт энергии осуществляется более эффективно.

В главе 3 было установлено, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , находящиеся в четырех кристаллографически неэквивалентных позициях, что приводит к образованию трех неэквивалентных центров ФЛ. В главе 1 так-

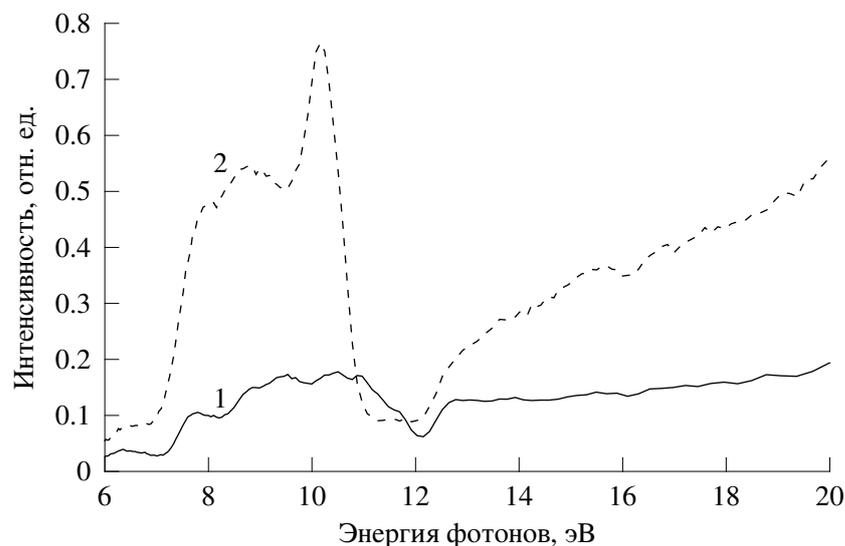


Рис. 4.10. Спектры возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , энергия регистрируемого излучения соответствует характеристической спектральной линии  $\text{Gd}^{3+}$  ( $E_{\text{изл}}=3,97$  эВ или 312 нм) при  $T=10$  К (1) и при  $T=300$  К (2).

же приведены ссылки на работы, в которых показано аналогичное явление для многих других редкоземельных ионов. Следует ожидать, что ионы  $\text{Gd}^{3+}$  также находятся в нескольких неэквивалентных позициях. Так как  $4f$ -оболочки редкоземельных ионов надежно экранированы  $5s$  и  $5p$  электронными оболочками, находящимися на большем расстоянии от ядра, различия в кристаллическом поле слабо влияют на расщепление уровней  $4f^7$ -конфигурации и для выявления этих различий требуется достаточно высокое спектральное разрешение. Приведенные на рисунке 4.6 спектры записаны с недостаточным разрешением. Спектры ФЛ иона  $\text{Gd}^{3+}$  с разрешением  $\text{FWHM} \lesssim 130 \text{ см}^{-1}$  изображены на рисунке 4.11. Видно, что при температуре 10 К и  $E_{\text{возб}}=10,0$  эВ расщепления линии  $\text{Gd}^{3+}$  не наблюдается, и следовательно, излучательные переходы происходят только в одном типе ионов. Однако, при большей температуре (300 К) и  $E_{\text{возб}}=10,7$  эВ линия уширяется, становится видна ее структура. Из этого можно сделать вывод, что в  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  действительно имеется несколько неэквивалентных центров ФЛ, образованных ионами  $\text{Gd}^{3+}$ , замещающими ионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,

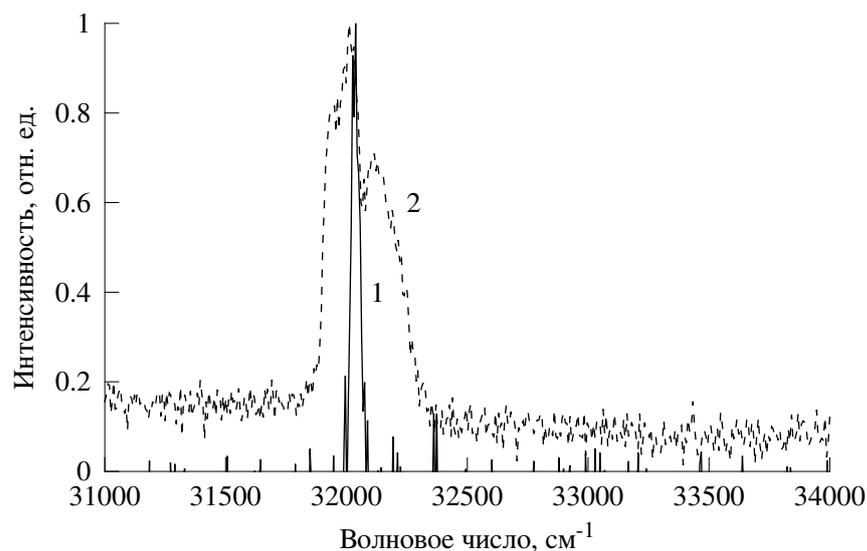


Рис. 4.11. Спектры ФЛ кристаллов  $Gd^{3+}:SrAlF_5$  при  $T=10$  К и  $E_{возб}=10,0$  эВ (1);  $T=300$  К и  $E_{возб}=10,7$  эВ (2). Спектральное разрешение  $FWHM \lesssim 130$   $cm^{-1}$ .

находящиеся в четырех кристаллографически неэквивалентных позициях, однако не все они проявляются в спектрах ФЛ при низкой температуре.

#### 4.2.2. Спектры ФЛ и передача энергии в кристаллах $Ce^{3+}:LiGd(BO_3)_3$

В силу своей кристаллической структуры, соединение  $SrAlF_5$  демонстрирует достаточно сложные процессы как внутрицентральной люминесценции внедренных редкоземельных ионов, так и взаимодействия этих ионов с дефектами кристалла. Для сравнения в данной работе было решено рассмотреть также кристаллы, в которых данные процессы представлены в более простой форме. В качестве соединения для этого сравнения были выбраны кристаллы литий-гадолиниевого бората, легированные церием (0,5 ат.%), химическая формула которых записывается как  $Ce^{3+}:LiGd(BO_3)_3$ . Данные кристаллы представляют также практический интерес: они содержат элементы, определенные природные изотопы которых ( $^{10}B$ ,  $^6Li$ ,  $^{155,157}Gd$ ) обладают рекордно высокими сечениями захвата тепловых нейтронов, вследствие чего кристаллы являются перспективным

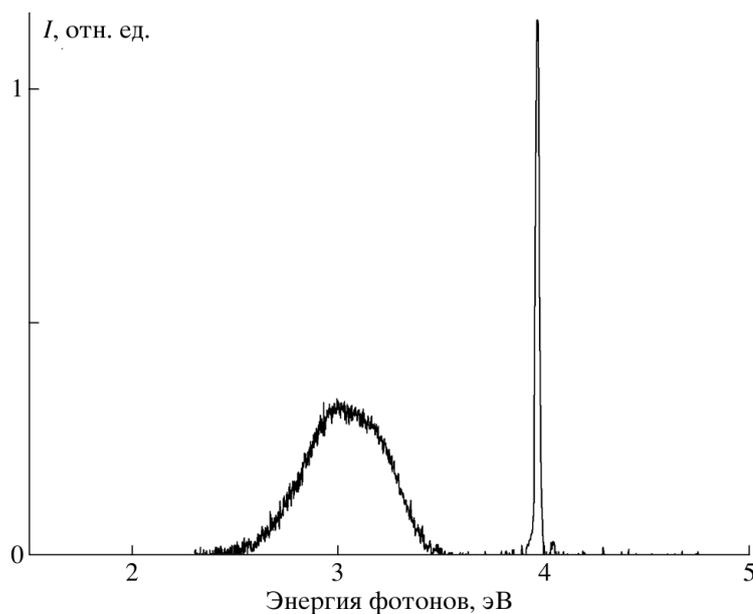


Рис. 4.12. Спектр ФЛ кристаллов  $\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  при  $T=290$  К и  $E_{\text{возб}} = 6,88$  эВ.

сцинтилляционным материалом для регистрации нейтронного излучения. Результаты спектроскопического исследования этих кристаллов, представленные в настоящей работе, опубликованы в [79–82].

Кристаллы  $\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  принадлежат моноклинной сингонии и обладают центром симметрии (пространственная группа  $P2_1\bar{c}$ ). Атомы Gd координированы восемью атомами кислорода и занимают эквивалентные кристаллографические позиции. Ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , из-за сходства ионных радиусов и зарядового состояния, замещают именно ионы  $\text{Gd}^{3+}$ .

На рисунке 4.12 представлены спектры ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  при возбуждении фотонами с энергией  $E_{\text{возб}}=6,88$  эВ. В спектрах ФЛ пикам при 3,97 эВ соответствуют переходы  ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$  в ионах  $\text{Gd}^{3+}$  [83]. Помимо излучательных  $f$ - $f$  переходов в ионах  $\text{Gd}^{3+}$  проявляется широкая неэлементарная полоса с максимумом 3,02 эВ, соответствующая  $d$ - $f$  люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Стоит отметить, что при вариации энергии возбуждения в области 4–7 эВ изменений в структуре и форме спектров ФЛ не наблюдается.

В спектре возбуждения  $\text{Ce}^{3+}$  (см. рисунок 4.13) наблюдаются четыре

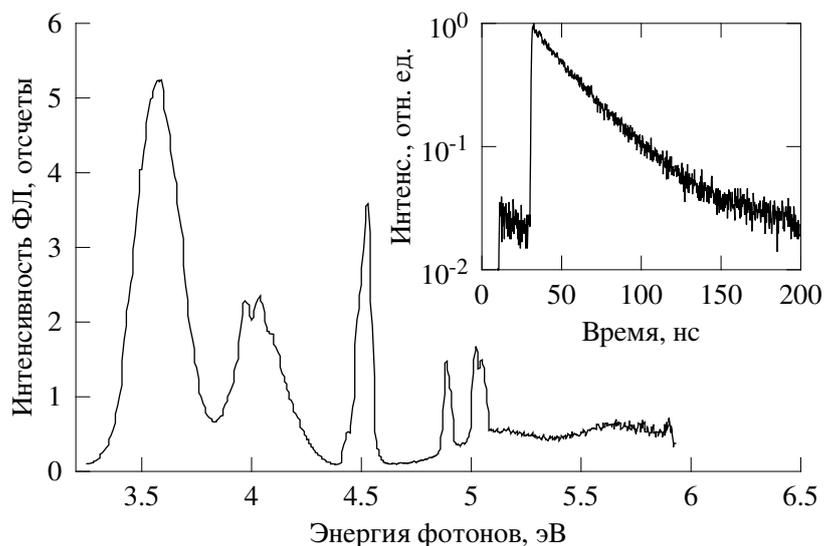


Рис. 4.13. Спектр возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  при  $T=290$  К и  $E_{\text{изл}} = 2,9$  эВ, записанный в УФ-диапазоне (с низким разрешением). На вставке: кинетика затухания кристаллов при  $E_{\text{изл}}=3,02$  эВ,  $E_{\text{возб}}=3,99$  эВ и  $T=290$  К.

широкие полосы при 3,6, 4,1, 5,1 и 5,8 эВ, а также несколько серий неразрешенных узких линий в районе 4,0, 4,5, и 5,0 эВ. Кинетика затухания люминесценции при возбуждении в широких полосах приведена на вставке на рисунке 4.13, причем ее форма и, соответственно, постоянная затухания не изменяется с энергией возбуждения. Это позволяет заключить, что в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  проявляется лишь один тип центров ФЛ, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающими ионы  $\text{Gd}^{3+}$ .

Далее с ростом энергии возбуждения в спектре возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  появляется ряд узких линий и интенсивная широкая полоса в области 6,7 эВ (см. рисунок 4.14). При возбуждении выше 7,5 эВ выход свечения резко падает. Полоса в спектре возбуждения в области 4,0 эВ соответствует энергии свечения  $\text{Gd}^{3+}$ , поэтому именно его люминесценция возбуждает  $d-f$  люминесценцию  $\text{Ce}^{3+}$  в области 3,0 эВ, то есть имеется передача энергии от  $\text{Gd}^{3+}$  к  $\text{Ce}^{3+}$  по резонансному механизму. Это подтверждается сходством спектров возбуждения ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в области 4,5-7,0 эВ. Расшифровка линий в спектре возбуждения

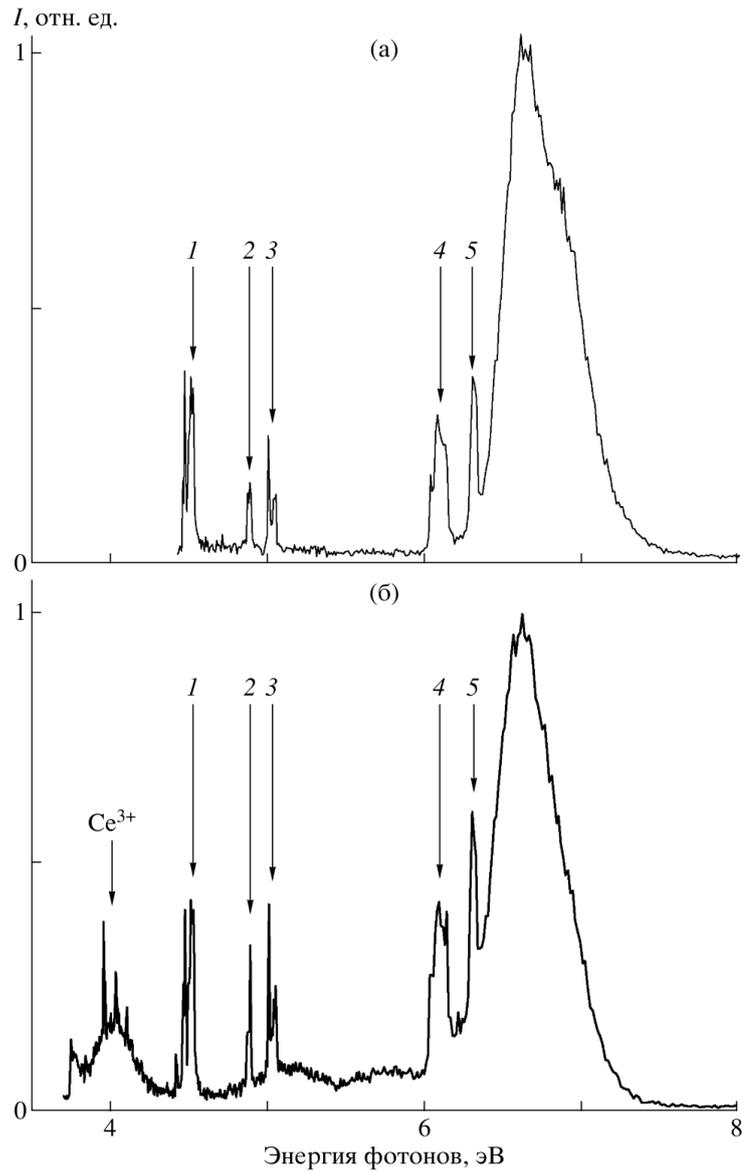


Рис. 4.14. Спектры возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  при  $T=295$  К,  $E_{\text{изл}} = 3,97$  эВ (а) и  $E_{\text{изл}} = 3,02$  эВ (б). Стрелками указаны переходы  $\text{Gd}^{3+}$ :  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}$  (1),  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{9/2}$  (2),  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{1/2, 7/2, 3/2, 5/2}$  (3),  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$  (4),  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{3/2, 13/2}$  (5).

ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  произведена на основе расширенной диаграммы Дж. Дике [83] и указана на рисунке 4.14. Характерно, что при возбуждении фотонами с энергией, равной энергии переходов  $\text{Gd}^{3+}$ , кинетика затухания люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  не содержит наносекундных компонент, т.е. микро- и миллисекундные компоненты преобладают. Так как излучение ионов  $\text{Gd}^{3+}$  также имеет кинетику затухания в этих же диапазонах, передача энергии происходит по излучательному механизму, т.е. излучение ионов  $\text{Gd}^{3+}$  поглощается

центрами на основе ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что и приводит к их люминесценции.

Представленные в настоящем параграфе данные о люминесценции кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  в сравнении с рассмотренными ранее свойствами примесных ионов в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  и  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  подчеркивают большую сложность последних, вызванную особенностями их кристаллической структуры. Во-первых, в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  многообразие неэквивалентных кристаллографических позиций ионов приводит к существованию нескольких типов центров ФЛ для каждого примесного иона, в то время как в  $\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  такой тип всего один. Во-вторых, требование локальной зарядовой компенсации при замещении  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ce}^{3+}$  или  $\text{Gd}^{3+}$  обуславливает появление дефектов в окружении центров ФЛ, что влияет на силу кристаллического поля в позиции примесного иона, а также может образовывать канал стока энергии при внутрицентровом возбуждении этого иона. Наконец, выявленный канал передачи энергии от матричного  $\text{Gd}^{3+}$  к церию в  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  является излучательным, в то время как передача энергии от дефектов структуры  $\text{SrAlF}_5$  к активаторам происходит по безызлучательному механизму.

### 4.3. Выводы по главе 4

В результате исследования фотолюминесценции дефектов в номинально чистых и легированных редкоземельными ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  кристаллах  $\text{SrAlF}_5$ , с помощью метода время-разрешенной фотолюминесцентной спектроскопии показано:

1. Во всех исследованных образцах присутствуют дефекты структуры кристаллов. Они проявляются в спектрах ФЛ как полосы с максимумами 3,85 и 4,50 эВ (при  $T=10$  К), причем кинетика затухания первой содержит как компоненты микросекундного диапазона, так и компо-

нент с постоянной затухания  $\tau=42$  нс. В кинетике затухания второй полосы наносекундный компонент ( $\tau=3,5$  нс) преобладает. Различие в спектрах ФЛ быстрого и медленного компонентов полосы с максимумом 3,85 эВ, а также форма и параметры кинетики затухания ФЛ указывают на проявление излучательных переходов с синглетных и триплетных возбужденных состояний некоторого центра свечения. При низкой температуре на данном центре образуются связанные экситонные состояния, что приводит к его люминесценции.

2. Вторая полоса с максимумом 4,50 эВ соответствует излучательному переходу с некоторого энергетического уровня либо того же самого центра свечения, либо какого-то другого. Точно установить связь между этими двумя центрами не удастся, однако достоверно можно сказать, что вероятность безызлучательного перехода с этого энергетического уровня больше, чем вероятность излучения, и при  $T=300$  К это свечение потушено полностью.
3. Наблюдается эффективная передача энергии с описанного в п.2 уровня дефектного центра свечения к центрам люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . Вероятно, что энергия передается по резонансному безызлучательному механизму, который осуществляется, по-видимому, через диполь-дипольное взаимодействие. При этом вероятность передачи энергии выше, чем вероятность излучательного перехода с этого уровня. Передача энергии происходит и при комнатной температуре, причем ее эффективность в кристалле  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  в этом случае даже увеличивается.
4. Описанные в пп. 1–3 дефекты проявляются в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  не при всех существующих техниках их выращивания. Более того, возможно, что возникновение дефектов является особенностью техники,

примененной при выращивании образцов, изученных в данной работе. Тем не менее, исследование этих дефектов необходимо для правильного анализа экситонных процессов и механизмов передачи энергии от электронных возбуждений матрицы кристалла к примесным центрам ФЛ, проведенного в главе 5.

5. В кристалле  $Gd^{3+}:SrAlF_5$  обнаружен также центр ФЛ, предположительно образованный примесным ионом  $O^{2-}$ . Данное предположение сделано на основе сходства спектров ФЛ и возбуждения ФЛ со спектрами аналогичных центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах и многих фторидах, широко представленных в литературных данных.
6. Внутрицентровое возбуждение характеристической люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  неэффективно, из-за наличия канала передачи энергии от этих ионов к дефектам, возможно служащим компенсаторами избыточного заряда  $Gd^{3+}$ . В результате попыток перевести ионы  $Gd^{3+}$  в  ${}^6G$ -состояния  $4f^7$ -конфигурации наблюдается свечение этого дефекта в виде спектральной полосы с максимумом 5,6 эВ. Однако, описанный выше в п.3 механизм передачи энергии населяет непосредственно  ${}^6P_{7/2}$  подуровень, из которого происходит излучательный переход, наблюдаемый в виде характеристического излучения иона  $Gd^{3+}$  3,97 эВ.
7. Спектры ФЛ кристалла  $Gd^{3+}:SrAlF_5$ , записанные с достаточным разрешением, показывают, что в данном соединении действительно имеется несколько неэквивалентных центров ФЛ, образованных ионами  $Gd^{3+}$ , замещающими ионы  $Sr^{2+}$ , находящиеся в четырех кристаллографически неэквивалентных позициях, однако не все они проявляются в спектрах ФЛ при низкой температуре.
8. Приведенное сравнение люминесцентных свойств примесных ионов

в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  и  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  с более простыми в структурном плане кристаллами  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$  подчеркивают большую сложность люминесцентных процессов в  $\text{SrAlF}_5$ , вызванную особенностями их кристаллической структуры и требованием зарядовой компенсации при замещении матричных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на трехзарядные ионы лантаноидов.

## 5. ЭКСИТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ

На первом этапе данного исследования [68, 84], проведенном преимущественно на нелегированных кристаллах  $\text{SrAlF}_5$ , не удалось пронаблюдать в эксперименте люминесценцию АЛЭ даже при низких температурах ( $T=10$  К). Однако позже, при изучении легированных кристаллов [69–71, 85, 86], было показано, что люминесценция АЛЭ в  $\text{SrAlF}_5$  все же проявляется, но имеет низкую интенсивность в нелегированных кристаллах, что и препятствовало ее обнаружению. Работы, посвященные изучению люминесценции АЛЭ в том числе и по воздействию XUV-излучения (результаты опубликованы в [67, 72, 87]), позволили не только наблюдать интенсивное свечение АЛЭ, но и достаточно полно описать его свойства. В этих же статьях опубликованы данные о процессах передачи энергии от электронных возбуждений кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  к различным центрам люминесценции.

### 5.1. Люминесценция автолокализованных экситонов в чистых и легированных кристаллах $\text{SrAlF}_5$

#### 5.1.1. Люминесценция АЛЭ при возбуждении в области создания экситонов и межзонном возбуждении

Спектры ФЛ кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , полученные при возбуждении светом с энергиями фотонов, соответствующими экситонному пику спектра отражения (см. рисунок 2.2), изображены на рисунках 5.1–5.2. Помимо полос с максимумами 2,8 и 4,5 эВ, которые наиболее эффективно возбуждаются в полосе прозрачности кристалла (подробнее см. параграф 4.1.1 и рису-

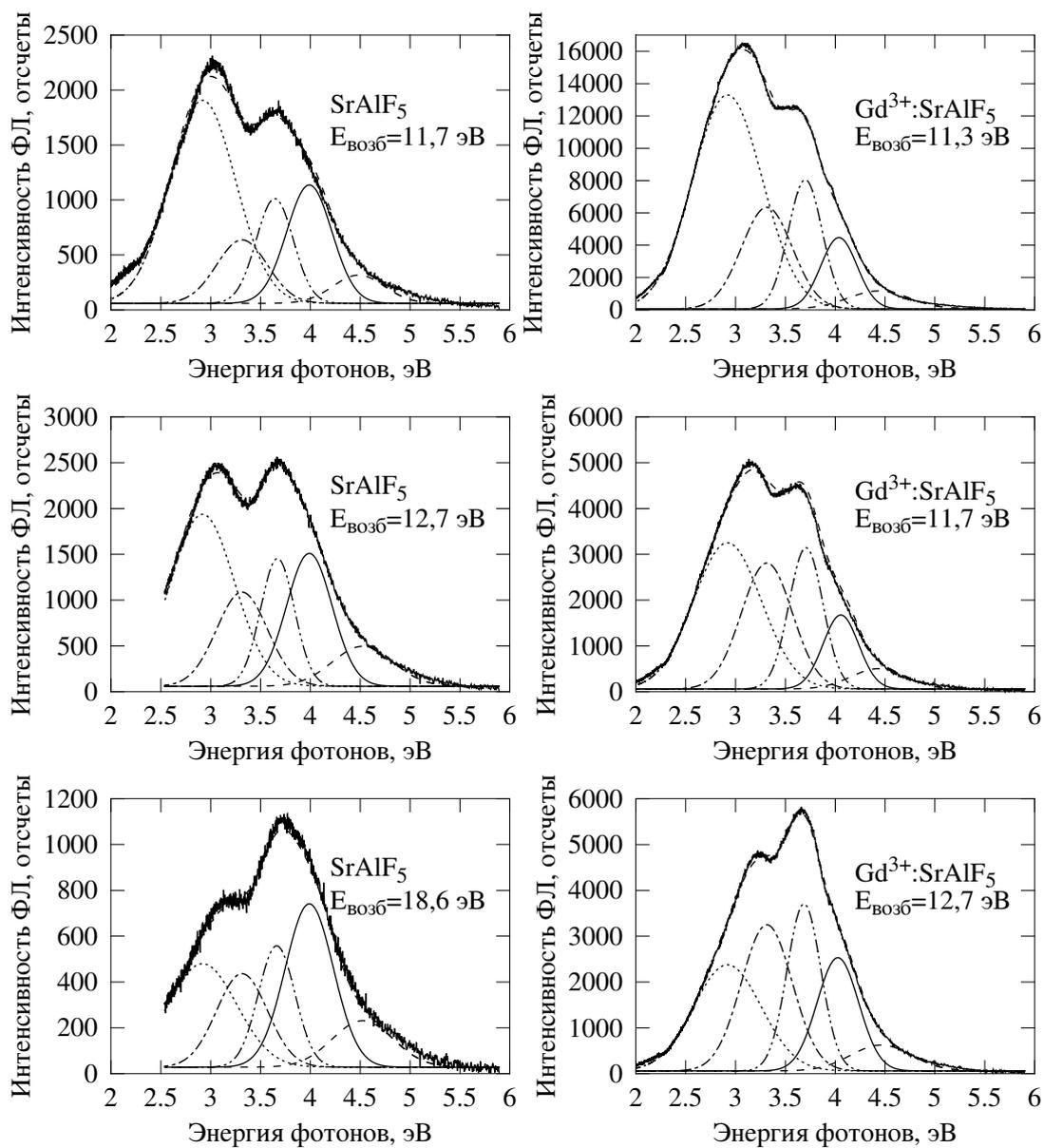


Рис. 5.1. Спектры ФЛ номинально чистых и легированных ионами Gd<sup>3+</sup> кристаллов SrAlF<sub>5</sub> при T=10 K, и при указанных энергиях фотонов возбуждающего излучения E<sub>возб</sub>. Штриховыми линиями показаны элементарные полосы гауссовой формы (с фиксированными положениями), суммой которых аппроксимируются экспериментальные кривые.

нок 4.1), в спектрах всех исследованных образцов присутствует также широкая и, по всей видимости, неэлементарная полоса, перекрывающая диапазон 3,0–4,5 эВ, с максимумом около 3,6 эВ. Такую же полосу наблюдали и авторы работ [34, 35] (см. рисунок 5.2), они отнесли ее к люминесценции автолокализованных экситонов. Полоса 3,6 эВ проявляется также и в спектрах при межзонном возбуждении ( $E_{\text{возб}} > 12$  эВ, см. рисунок 5.1), причем с ростом энергии возбуждения интенсивность этой полосы относительно остальных растет. Кинетика ее затухания характеризуется только компонентами микросекундного диапазона. Требуется отметить, что в номинально чистых кристаллах ее интенсивность является достаточно низкой, что не позволило автору обнаружить ее в первых исследованиях [68], тогда как в кристаллах  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  ее интенсивность существенно более высока. В кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  эта полоса перекрывается с полосами ФЛ, соответствующими ионам  $\text{Ce}^{3+}$  (см. главу 3), однако, так как ФЛ церия характеризуется кинетикой затухания с постоянной порядка 20–35 нс, время-разрешенная методика позволяет разделить эти два процесса (см. рисунок 5.2, кривая 1): спектр, записанный в медленном временном окне, не содержит полос ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$ . На рисунке 5.1 представлены также результаты аппроксимации спектров суммой пяти элементарных гауссианов, положения максимумов которых фиксированы для всех спектров. Два из пяти гауссианов имеют максимумы в 2,85 и 4,45 эВ, и соответствуют полосам люминесценции дефектов (см. параграф 4.1.1). Положения остальных трех (3,33, 3,67, и 4,06 эВ) выбраны из условия наилучшей аппроксимации всех спектров на рисунках 5.1 и 5.4, причем двух элементарных гауссианов для наилучшей аппроксимации было явно недостаточно. Результаты аппроксимации показывают, что полоса, соответствующая ФЛ автолокализованных экситонов, действительно является неэлементарной.

Спектры возбуждения ФЛ неэлементарной полосы с максимумом око-

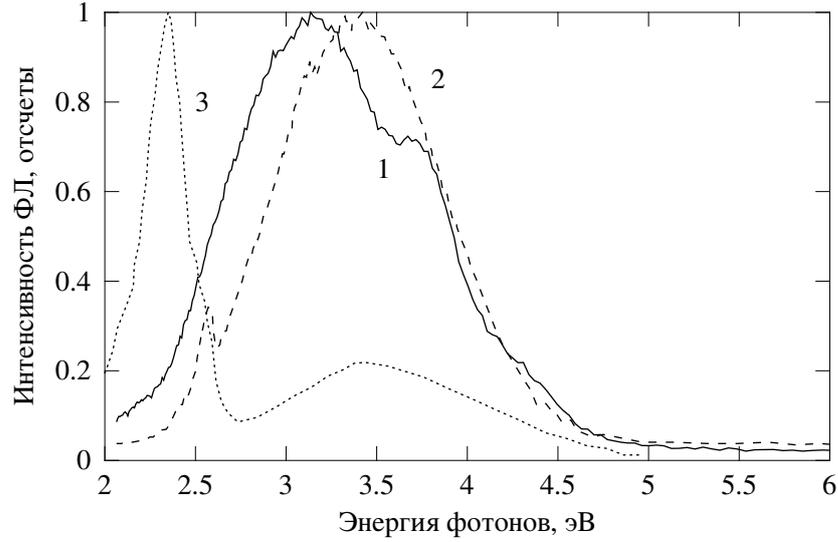


Рис. 5.2. Спектры ФЛ при  $T=10$  К: кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , записанный в медленном временном окне с параметрами  $\Delta t_2=35$  нс и  $\delta t_2=123$  нс при энергиях фотонов возбуждающего излучения  $E_{\text{возб}}=11,22$  эВ (1); кристаллов  $\text{Pr}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  из [34]  $E_{\text{возб}}=11,17$  эВ (2); кристаллов  $\text{Mn}^{2+}:\text{SrAlF}_5$  из [35]  $E_{\text{возб}}=11,27$  эВ (3).

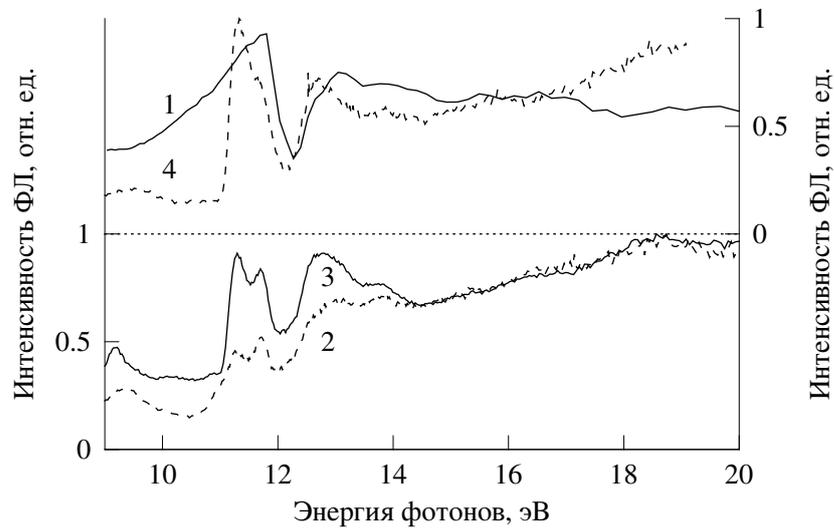


Рис. 5.3. Спектр отражения номинально чистого кристалла  $\text{SrAlF}_5$  (1); спектры возбуждения ФЛ кристаллов: номинально чистого  $\text{SrAlF}_5$ , энергия регистрируемого излучения  $E_{\text{изл}}=3,99$  эВ (2);  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ ,  $E_{\text{изл}}=3,70$  эВ (3);  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , записанный в медленном временном окне с параметрами  $\Delta t_2=35$  нс и  $\delta t_2=123$  нс при  $E_{\text{изл}}=3,80$  эВ (4).  $T=10$  К.

ло 3,6 эВ схожи во всех исследованных образцах, и соответствуют кривой, представленной в работе [35] как спектр возбуждения ФЛ автолокализованных экситонов в  $\text{Mn}^{2+}:\text{SrAlF}_5$ . Таким образом, представленные данные позволяют с уверенностью интерпретировать эту полосу как полосу ФЛ автолокализованных экситонов. Характерно, что во всех спектрах возбуждения ФЛ АЛЭ пик, соответствующий созданию экситонных состояний (11,6 эВ), имеет дублетную структуру, однако спектры ФЛ, записанные в разных линиях этого дублета (11,3 и 11,7 эВ), отличаются незначительно. Это не дает приписать более низкоэнергетичный из них какому-нибудь иному процессу, например, созданию локализованных на дефекте экситонных состояний. В параграфе 4.1.1, а также в работе [35] показано, что максимум пика в спектрах возбуждения ФЛ, соответствующего созданию экситонных состояний, локализованных на дефектах, находится около 11,0 эВ, т.е. в более низкоэнергетичной области.

Следует отметить также, что при  $T=300$  К ФЛ автолокализованных экситонов при возбуждении в области создания экситонов и межзонном возбуждении обнаружена не была.

### **5.1.2. Люминесценция АЛЭ при возбуждении электронным пучком**

На рисунке 5.4 показаны спектры катодолюминесценции кристалла  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , записанные в области 2,8–6,0 эВ, при различных температурах. Так как использованные при получении этих спектров монохроматор, решетка и детектор были идентичны примененным для записи спектров на рисунке 5.1, их спектральная чувствительность в большой степени совпадает, поэтому спектры были аппроксимированы суммой гауссианов с теми же положениями максимумов, что и на рисунке 5.1. Кроме того, добавлены два гауссиана: один с максимумом в 3,97 эВ соответствует характеристической

линии люминесценции иона  $Gd^{3+}$ , второй с максимумом в 4,95 эВ добавлен для лучшей аппроксимации высокоэнергетического «хвоста» на спектрах, эта полоса также наблюдалась и при фотовозбуждении (см. рисунок 4.6(а), кривая 2). После аппроксимации были построены зависимости амплитуды гауссианов, соответствующих люминесценции АЛЭ, от температуры (см. рисунок 5.5). Все три полосы ведут себя одинаково, и обнаруживают тушение в районе 100 К. Заметим, что аналогичная кривая представлена для рентгенолюминесценции АЛЭ в кристаллах  $Pr^{3+}:SrAlF_5$  в работе [34] для температурного диапазона 100–350 К и в этом диапазоне претерпевает лишь плавный спад при повышении температуры. Для грубой оценки энергии активации прыжковой диффузии АЛЭ эти зависимости были аппроксимированы с помощью формулы Мотта:

$$\eta(T) = \frac{\eta(0)}{1 + A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)} \quad (5.1)$$

где  $\eta(T)$  — интенсивность люминесценции при температуре  $T$ ,  $\eta(0)$  — интенсивность при низких температурах, при которых тушение еще не происходит,  $A$  — постоянная тушения,  $\Delta\varepsilon$  — энергия активации тушения,  $k$  — постоянная Больцмана. В результате для всех трех кривых были получены значения  $\Delta\varepsilon \approx 0,05$  эВ. Из-за малого числа экспериментальных значений ошибка аппроксимации для постоянной тушения превышает 100%, то есть данная оценка позволяет определить лишь порядок значений  $\Delta\varepsilon$  и  $A$ .

Спектры катодолюминесценции  $Ce^{3+}:SrAlF_5$  (см. рисунок 5.6) были записаны с помощью монохроматора ДМР-4, обладающего более низким разрешением, чем спектрометр ARC, использованный эксперименте с  $Gd^{3+}:SrAlF_5$ , и структура полос на спектрах не видна, в том числе не удается разрешить полосы, соответствующие ФЛ ионов  $Ce^{3+}$ . Однако в целом высокоэнергетичная часть спектра соответствует наблюдаемой для  $Gd^{3+}:SrAlF_5$ .

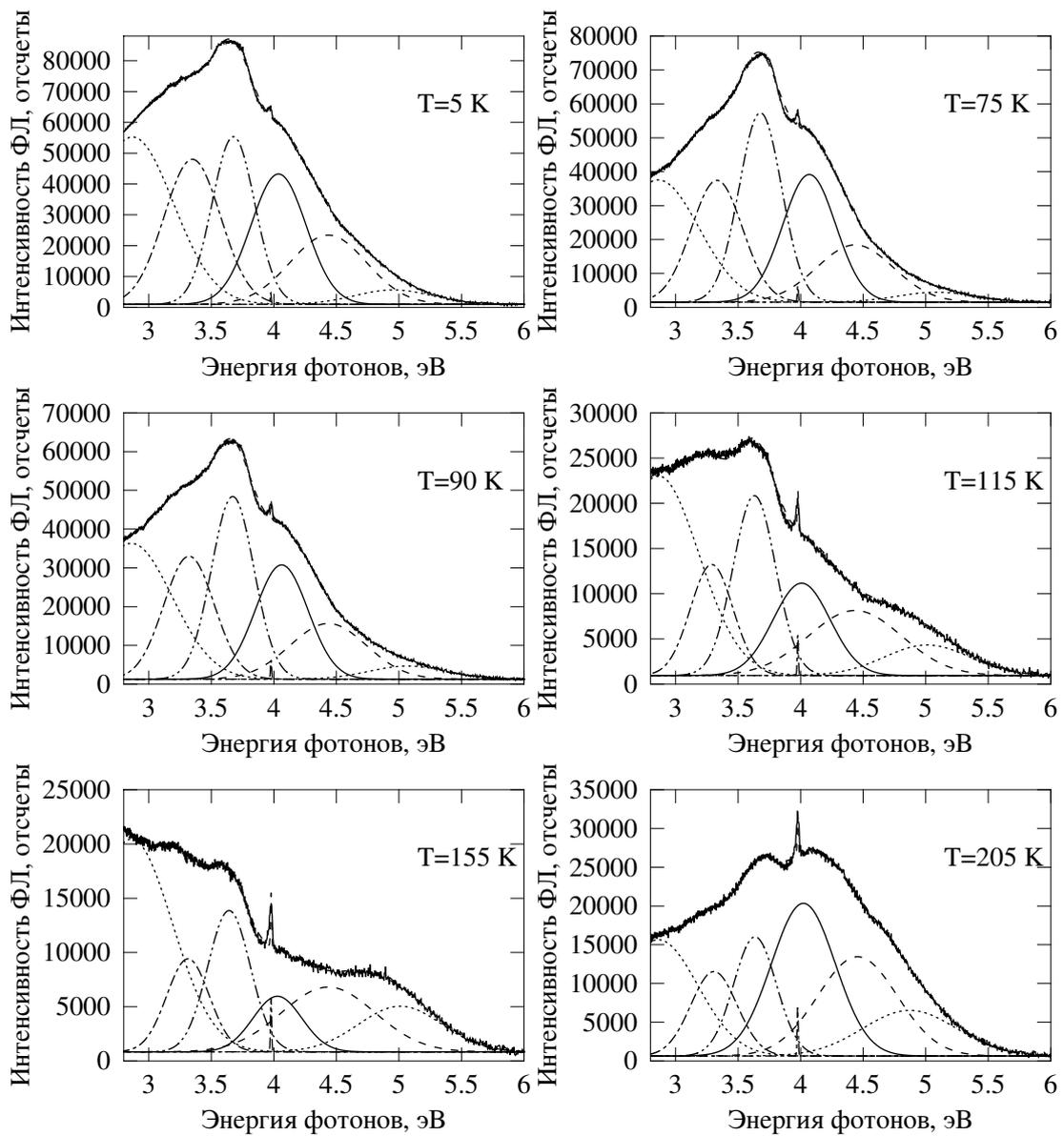


Рис. 5.4. Спектры катодолуминесценции кристаллов  $Gd^{3+}:SrAlF_5$  при различных температурах. Штриховыми линиями показаны элементарные полосы гауссовой формы (с фиксированными положениями), суммой которых аппроксимируются экспериментальные кривые.

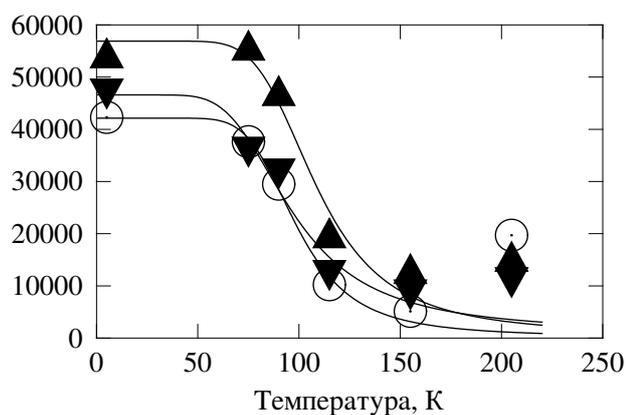


Рис. 5.5. Амплитуды элементарных гауссианов, соответствующих полосам люминесценции АЛЭ, в зависимости от температуры: ▼ — для полосы с максимумом 3,33 эВ; ▲ — для полосы с максимумом 3,67 эВ; ○ — для полосы с максимумом 4,06 эВ. Линиями показаны зависимости тушения по формуле Мотта, которыми аппроксимированы экспериментальные кривые.

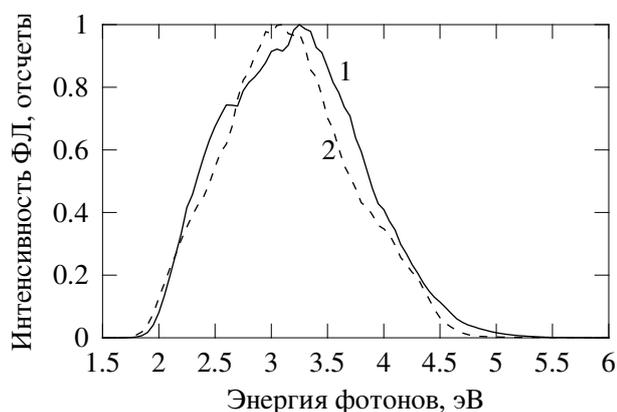


Рис. 5.6. Спектры катодолуминесценции кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при  $T=10$  К (1) и при  $T=290$  К (2).

### 5.1.3. Люминесценция АЛЭ при возбуждении XUV-излучением

Спектры люминесценции кристаллов при возбуждении ультрамягким рентгеновским излучением (XUV-излучением) с энергией фотонов 120 эВ изображены на рисунке 5.7. От спектра ФЛ при межзонном возбуждении они отличаются гораздо менее интенсивными полосами ФЛ дефекта с максимумом 2,95 эВ, и более ярким свечением АЛЭ. Из-за того, что в данном эксперименте был применен вакуумный монохроматор, оптимизированный под регистрацию ВУФ излучения, максимумы широких полос сдвину-

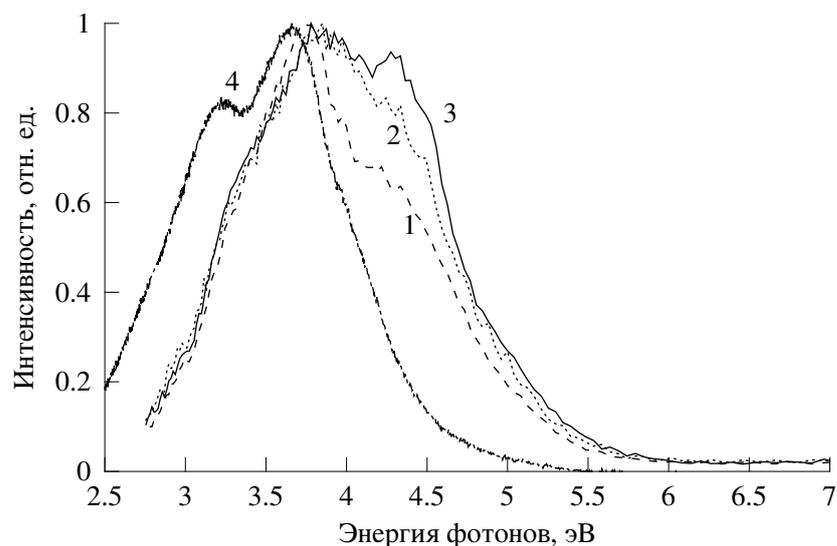


Рис. 5.7. Спектры люминесценции кристаллов  $Gd^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (1), нелегированного  $\text{SrAlF}_5$ (2),  $Ce^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (3) при  $T=10$  К и энергии фотонов возбуждающего излучения  $E_{\text{возб}}=120$  эВ. Для сравнения приведен спектр люминесценции  $Gd^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при  $T=10$  К и  $E_{\text{возб}}=12,7$  эВ (4).

ты в высокоэнергетичную область относительно спектров, полученных на SUPERLUMI, причем сдвиг увеличивается с ростом энергии фотонов. Характерно, что в кристаллах  $Gd^{3+}:\text{SrAlF}_5$  распределение интенсивности в сложной полосе люминесценции АЛЭ не такое, как в других изученных кристаллах: максимум 3,6 эВ имеет большую интенсивность. Это наблюдалось во всех экспериментах. На спектре кристалла  $Ce^{3+}:\text{SrAlF}_5$  также заметны полосы люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в районе 4–4,5 эВ.

На рисунке 5.8 изображены время-разрешенные спектры люминесценции кристаллов нелегированного  $\text{SrAlF}_5$  при  $T=200$  К, когда люминесценция АЛЭ уже практически потушена. Общий уровень интенсивности на этом спектре ниже, чем при  $T=5,0$  К (для сравнения: в единицах оси Y рисунка 5.8 интенсивность пика при  $T=5,0$  К составляет 0,35). Судя в том числе и по кинетике затухания излучения, полоса 5,0 эВ, по-видимому, соответствует люминесценции дефекта, максимум полосы излучения которого был зарегистрирован при 4,45 эВ при использовании монохроматоров,

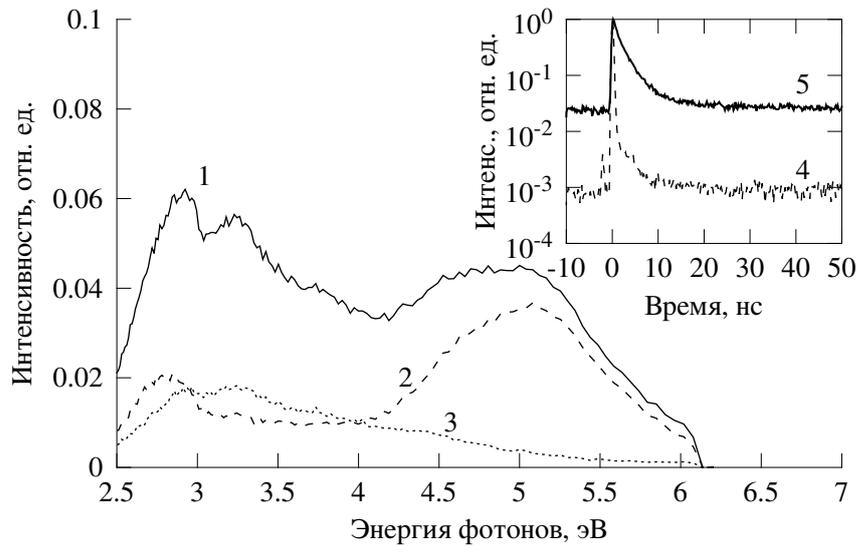


Рис. 5.8. Время-разрешенные спектры люминесценции кристаллов нелегированного  $\text{SrAlF}_5$  при  $T=200$  К: Время-интегрированный (1), в быстром (2) и в медленном (3) временных окнах с параметрами  $\Delta t_1=17,1$  нс,  $\delta t_1=0,2$  нс,  $\Delta t_2=84,5$  нс и  $\delta t_2=53,8$  нс. На вставке: кинетики затухания люминесценции в полосах 5,1 эВ (4) и 2,9 эВ (5).  $E_{\text{возб}}=120$  эВ.

оптимизированных под видимую часть спектра. Пик 2,8 эВ соответствует люминесценции другого дефекта, также имеющего быстрый компонент в кинетике затухания. Остальные полосы не содержат компонент наносекундного диапазона, т.е. соответствуют остаточной люминесценции АЛЭ.

Еще одной особенностью люминесценции АЛЭ в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  является ее деградация под воздействием синхротронного излучения с энергией фотонов 130 эВ при низких температурах. На рисунке 5.9 изображены кривые, отражающие зависимости интенсивности излучения от времени облучения, построенные в двойном логарифмическом масштабе. Перед началом записи каждой из кривой пучок синхротронного излучения перемещался по образцу на новый, не облученный ранее участок. Зависимости хорошо аппроксимируются гиперболическими функциями, при этом нерегулярности в первые 10 секунд вызваны, по всей видимости, тем, что перемещение пятна пучка по образцу было произведено недостаточно далеко

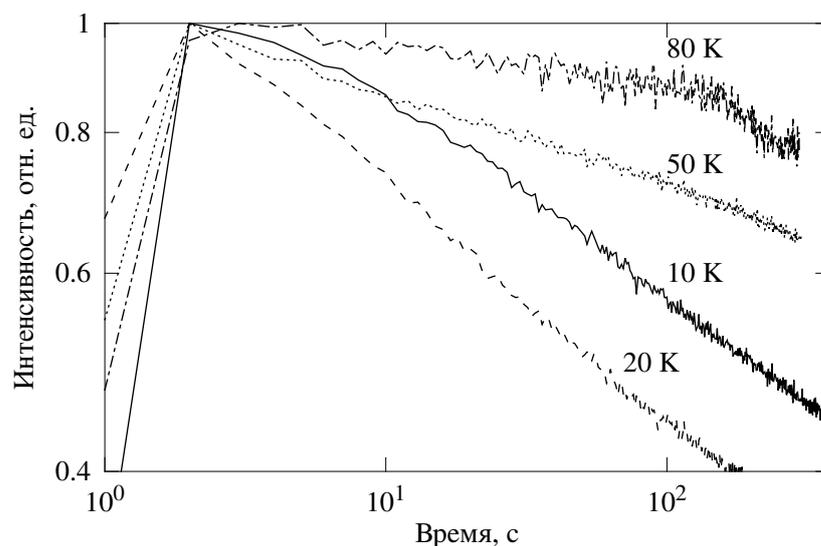


Рис. 5.9. Кинетика деградации люминесценции АЛЭ ( $E_{\text{изл}}=4,42$  эВ) в кристалле  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при воздействии синхротронного излучения с энергией фотонов 130 эВ, и указанных температурах. Масштаб двойной логарифмический.

от уже облученного участка. Скорость деградации уменьшается при повышении температуры, причем при  $T=100$  К изменение интенсивности со временем практически не регистрируется. Все представленные в данной работе спектры люминесценции записаны через  $t>400$  с после начала облучения, когда изменение интенсивности за время измерения становится практически незаметным. Явление деградации характерно для кристаллов, содержащих легкие ионы (в  $\text{SrAlF}_5$  таким ионом является фтор), имеющие относительно невысокую вероятность образования френкелевской пары дефектов. В случае более легких ионов  $\text{Li}^+$  в кристалле  $\text{LiBaAlF}_6$  [45] такой эффект еще более заметен. Он обуславливается генерацией пар короткоживущих дефектов в соответствующей подрешетке, которые при низкой температуре из-за недостаточной подвижности не способны рекомбинировать немедленно после образования. В случае мягкого рентгеновского излучения ( $E=120$  эВ) глубина проникновения (на которой интенсивность пучка сокращается в  $e$  раз) составляет порядка 0,1 мкм [88], и, таким образом, все излучение поглощается в небольшом слое вещества, создавая высокую

плотность таких дефектов. Эти дефекты, по всей видимости, захватывают электронные возбуждения, приводя к их безызлучательной релаксации. Разумеется, скорость рекомбинации зависит от температуры, благодаря чему при  $T > 20$  К скорость роста числа дефектов уменьшается, а при  $T = 100$  К данный процесс уже не приводит к образованию дефектов при продолжительном облучении. Температурный порог прыжковой диффузии междоузельных анионов в ШГК составляет как раз 20–50 К. [89]. Безусловно, в отсутствие данных о короткоживущем оптическом поглощении кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  данное объяснение не может найти окончательное подтверждение, однако без учета явления деградации невозможна правильная интерпретация температурной зависимости люминесценции и процессов передачи энергии.

#### 5.1.4. Характеристика люминесценции АЛЭ в кристаллах $\text{SrAlF}_5$

Представленный выше экспериментальный материал позволяет сделать несколько обобщений по поводу люминесценции АЛЭ во всех изученных кристаллах  $\text{SrAlF}_5$ . Во-первых, факт того, что неэлементарная полоса, перекрывающая диапазон энергий 3,2–4,5 эВ, действительно соответствует люминесценции АЛЭ, можно считать несомненным, тогда как в работах [34, 35] данное предположение носило предварительный характер, кроме того, изучение люминесценции АЛЭ не являлось основной темой этих исследований. Во-вторых, полоса люминесценции АЛЭ существенно шире, чем в других соединениях того же класса (см. например [35]), и аппроксимируется по меньшей мере тремя элементарными гауссианами. Данный факт можно объяснить, привлекая модель экситона как молекулярного иона  $F_2^-$ , локализованного в пространстве между двумя анионными узлами, на котором захвачен электрон ( $F_2^- + e^-$ ). Данная модель хорошо зарекомендовала себя в щелочно-галогидных кристаллах, и активно применяется во многих дру-

гих ионных соединениях [89]. Выбор именно её, а не модели одногалоидного экситона ( $F^0 + e^-$ ), обусловлен следующими соображениями. Во-первых, исходя из кристаллической структуры  $SrAlF_5$  ионы фтора расположены в вершинах деформированных октаэдров, причем расстояние по граням октаэдров между этими ионами составляет 2,3–2,7 Å. В ЩГК молекулярные ионы  $F_2^-$  располагаются по диагонали грани кубической элементарной ячейки, длина которой составляет, например, для NaF  $l = 3,28$  Å (по данным [90]). Так как в  $SrAlF_5$  ионы фтора расположены еще ближе, возможности для образования связи у высоко химически активного атома  $F^0$  шире. Во-вторых, стоков сдвиг у одногалоидных экситонов относительно невелик, так как их образование не связано с существенной деформацией решетки, в то время как в  $SrAlF_5$  он составляет более 6 эВ, т.е. большая часть энергии экситона уходит как раз на деформацию. Поскольку в кристаллах  $SrAlF_5$  содержится 20 неэквивалентных позиций аниона, это дает возможность для существования достаточно большого количества неэквивалентных положений двухгалоидного экситона  $F_2^- + e^-$ . Разумеется, не все из них будут энергетически выгодны, однако при низких температурах, когда миграция АЛЭ не происходит, будут реализовываться не только самые выгодные позиции, так как ввиду большого размера элементарной ячейки расстояние от первичного, еще не локализованного электронного возбуждения до ближайшего энергетически наиболее выгодного положения конфигурации  $F_2^- + e^-$  может оказаться достаточно большим. По всей вероятности, АЛЭ будет образован в узле, который является более выгодным из ближайших. Таким образом, экспериментально показано явление существования нескольких неэквивалентных АЛЭ в кристаллах  $SrAlF_5$ .

В-третьих, наблюдается температурное тушение АЛЭ в районе 90–100 К. В работе [91] изучается роль прыжковой миграции АЛЭ в транспорте энергии  $Se^{3+}$ -центрам ФЛ. Там показано, что при температурах вы-

ше пороговых для такой миграции начинается процесс передачи энергии от АЛЭ к другим центрам ФЛ, а основываясь на данных [92–94] сообщается, что в щелочно-галогидных кристаллах температурный порог такой миграции составляет 80–150 К. В то же время, в работе [34] показано, что в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  этот порог лежит ниже 100 К. Возможно, тушение при температуре 90 К вызвано началом прыжковой миграции АЛЭ, в результате которой энергия передается на центры безызлучательной релаксации. Роли таких центров могут выступать дефекты, возникшие при росте кристалла либо при облучении кристалла излучением, возбуждающим люминесценцию.

В-четвертых, в исследованных образцах излучение АЛЭ имеет очень низкую интенсивность по сравнению с люминесценцией дефектов при температуре 90 К при облучении рентгеновским излучением от рентгеновской трубки (см. рисунок 4.4, ср. со спектром катодолюминесценции на рисунке 5.4). Возможно, это связано с большей глубиной проникновения высокоэнергетичного рентгеновского излучения, и меньшей концентрацией образующихся при этом электронных возбуждений. В этом случае практически все образовавшиеся АЛЭ в результате прыжковой миграции передают энергию центрам безызлучательной релаксации, концентрация которых не зависит от плотности возбуждения. При большей объемной плотности поглощенного излучения на то же количество центров тушения образуется больше АЛЭ, и в этом случае большая их часть распадается излучательно.

Наконец, в спектрах возбуждения ФЛ АЛЭ обнаружен двойной пик (11,3 и 11,7 эВ), соответствующий образованию нелокализованных экситонных состояний. Интерпретация этого явления неоднозначна и требует дальнейших исследований. В кристалле  $\text{BeO}$  [95] были обнаружены неэквивалентные автолокализованные экситонные состояния, положение пика в спектрах возбуждения люминесценции которых зависели от взаимной ори-

ентации плоскости поляризации возбуждающего излучения и оптической оси кристалла. Так как в настоящем исследовании ориентация кристалла оставалась неизвестной, провести подобное исследование методом ориентационной спектроскопии не представлялось возможным, однако, сложная структура кристалла не исключает наличие подобных закономерностей.

## **5.2. Передача энергии от электронных возбуждений к центрам люминесценции**

### **5.2.1. Люминесценция ионов $\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ при возбуждении в области фундаментального поглощения**

Как показано выше, при возбуждении ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  в области фундаментального поглощения, т.е. фотонами с энергией в диапазоне  $\geq 11,3$  эВ, при  $T=10$  К в спектре ФЛ наблюдается люминесценция АЛЭ, имеющая кинетику затухания микросекундной длительности. Однако, в области 3,5–4,6 эВ во время-разрешенных спектрах наблюдаются также компоненты наносекундного диапазона (см. вставку на рисунке 5.10). Кинетики затухания ФЛ, записанные в некоторых точках этой спектральной области, изображены на рисунке 5.11. Данное излучение соответствует люминесценции центров, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающими ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , находящиеся в нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях (см. главу 3). Спектр возбуждения этого свечения, записанный в быстром временном окне в области фундаментального поглощения, одинаков для всех неэквивалентных центров ФЛ. Пример такого спектра см. на рисунке 5.10, кривая 1. Он содержит полосы в районе экситонного поглощения 11,3–11,7 эВ, а также показывает, что данное свечение проявляется и при межзонном возбуждении ( $E_{\text{возб}} > 12,3$  эВ). Судя по всему, в спектре при  $T=10$  К присутствует и неразрешенная полоса создания связанных экситон-

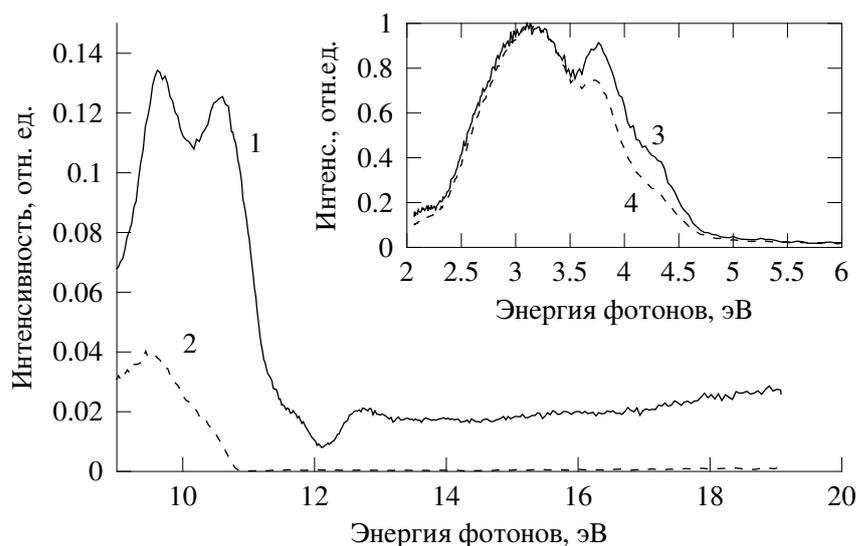


Рис. 5.10. Спектры возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , записанные в быстром временном окне при  $E_{\text{изл}}=3,80$  эВ,  $T=10$  К (1) и  $T=300$  К (2). На вставке: спектры ФЛ при  $E_{\text{возб}}=11,22$  эВ и  $T=10$  К: записанный в быстром временном окне (3) и время-интегрированный спектр (4). Параметры временного окна  $\Delta t_1=21$  нс,  $\delta t_1=10$  нс.

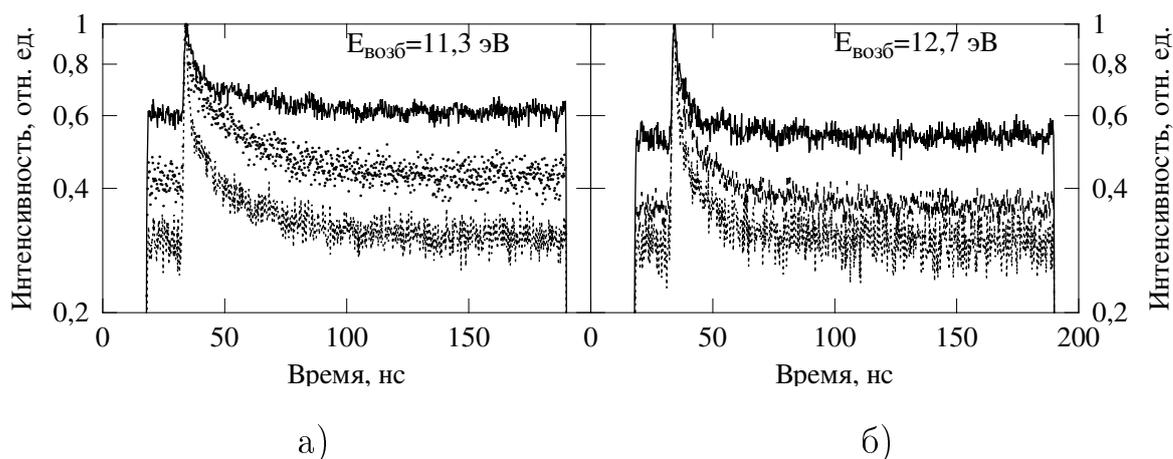


Рис. 5.11. Кинетики затухания люминесценции кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , записанные при различных энергиях возбуждения и  $T=10$  К. На рисунках сверху вниз:  $E_{\text{изл}}=3,79$ ,  $4,27$  и  $4,85$  эВ. Эффективные постоянные затухания наносекундных компонентов приведены в таблице 3.1.

ных состояний в 11 эВ, которая не проявляется при комнатной температуре.

Кинетика затухания этого свечения, однако, не является экспоненциальной (см. рисунок 5.11), причем затухание происходит быстрее, чем при внутрицентровом возбуждении ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Данный эффект объясняется

тем, что при возбуждении в области фундаментального поглощения коэффициент поглощения материала очень высок, в результате чего все излучение поглощается в приповерхностном слое. В этом случае становится заметным эффект поверхностного тушения, в настоящее время активно изучаемый в наноразмерных люминофорах (см. например [96]). Сравнение спектров ФЛ, записанных при  $T=10$  и  $300$  К, показывает, что при комнатной температуре выход ФЛ в рассматриваемой области энергий возбуждения практически равен нулю. Таким образом, процессы передачи энергии к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  по экситонному механизму происходят только при низких температурах.

Люминесценция ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , напротив, не возбуждается при  $T=10$  К в области фундаментального поглощения, о чем свидетельствуют спектры ФЛ на рисунке 5.1. Спектр возбуждения кристаллов  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при  $E_{\text{изл}}=3,97$  эВ (представлен на рисунке 4.10) регистрирует не только излучение ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , но и люминесценцию АЛЭ, так как оба свечения имеют кинетику затухания микросекундного (и миллисекундного) диапазонов, что не дает применить методику время-разрешенной спектроскопии для их разделения. Таким образом, при  $T=10$  К в диапазоне  $E_{\text{возб}}>11$  эВ данный спектр соответствует только люминесценции АЛЭ. Иная картина наблюдается при  $T=300$  К: спектр ФЛ при этой температуре и  $E_{\text{возб}}=12,7$  эВ представлен на рисунке 4.6, (б), и содержит полосу характеристической ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в  $3,97$  эВ. Таким образом, можно заключить, что люминесценция ионов  $\text{Gd}^{3+}$  не возбуждается в результате образования связанных экситонных состояний, а механизм передачи энергии к ним при межзонном возбуждении иной, чем в случае с ионами  $\text{Ce}^{3+}$ .

## 5.2.2. Температурная зависимость люминесценции кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ при возбуждении XUV-излучением

Для изучения процессов передачи энергии в кристаллах были детально изучены температурные зависимости спектров ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при возбуждении синхротронным излучением с энергией фотонов 120 эВ. Эти зависимости изображены на рисунке 5.12, а температурные зависимости кинетики затухания люминесценции — на рисунке 5.13. В диапазоне температур 10–100 К форма спектров практически не изменяется. Рост интенсивности при нагреве от 10 К до 50 К обусловлен уменьшением степени деградации люминесценции под действием пучка синхротронного излучения, а падение интенсивности при переходе от 100 К к 150 К — описанным в параграфе 5.1.2 тушением люминесценции АЛЭ. Одновременно с тушением АЛЭ интенсивность полосы в 5,0–5,5 эВ растет, и доля микросекундного компонента в кинетике затухания этой полосы уменьшается с доминирования до почти полного исчезновения (см. рисунок 5.13, а). Вклад полос  $5d \rightarrow 4f$  люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в общий спектр в данной области температур невелик и практически не зависит от температуры. Кинетики затухания, записанные в одной из полос люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (4,27 эВ) при  $T=10$  К, не аппроксимируются моноэкспоненциальной функцией, но содержат быстрый компонент с эффективной постоянной затухания  $\tau_{\text{эфф}} \approx 4$  нс, наряду с доминирующими компонентами микросекундного диапазона, относящимися к люминесценции АЛЭ. Для сравнения: при внутрицентровом возбуждении кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (4,27 эВ) имеет постоянную  $\tau=25\text{--}29$  нс, см. главу 3. Похожая картина наблюдается и при межзонном возбуждении (см. рисунок 5.11, б). Так как XUV-излучение, аналогично фотонам с энергией  $\gtrsim E_g$ , полностью поглощается в тонком поверхностном слое вещества, укорочение кинетики ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по сравнению с внутрицентровым возбуждением и в этом случае объясняется эффектом

поверхностного тушения. В диапазоне температур 150–200 К, доля микросекундного компонента низка, и форма кинетики практически не меняется. Однако, интенсивность ФЛ как церия, так и дефекта (5,0–5,5 эВ) уменьшается с ростом температуры. При последующем нагреве полоса ФЛ дефекта тушится полностью, однако интенсивность люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  растет вплоть до 300 К. При этой температуре, в кинетике затухания появляется медленный компонент микросекундного диапазона, и наряду с быстрым неэкспоненциальным также достаточно низкоинтенсивный с  $\tau \approx 30$  нс.

Рассмотренные температурные зависимости люминесценции кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  позволяют судить о процессах передачи энергии, происходящих в данных кристаллах при разных температурах. Характерной особенностью является одинаковая температурная зависимость излучения ионов церия и полосы дефекта (5,0–5,5 эВ) в диапазоне температур 100–200 К. Это свидетельствует о передаче энергии от электронных возбуждений к  $\text{Ce}^{3+}$  через возбужденное состояние дефекта. При этом передача энергии к ионам церия осуществляется по тому же механизму, что и при возбуждении фотонами с энергиями  $7 \text{ эВ} < E_{\text{фотона}} < E_g$  (см. раздел 4.2). Подробнее процессы передачи энергии обсуждаются в параграфе 5.2.3, после рассмотрения результатов термоактивационной спектроскопии.

### **5.2.3. Термостимулированная люминесценция ионов $\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ и рекомбинационный механизм передачи энергии.**

Кристаллы  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  демонстрируют интенсивную термостимулированную люминесценцию при нагреве после облучения электронным пучком с энергией 10 кэВ при  $T=5$  К (см. рисунок 5.14). Кривая термовысвечивания в целом соответствует аналогичной кривой для чистого кристалла (см. вставку на рисунке 4.4). Для сравнения этих кривых требуется учитывать разную скорость нагрева (см. подписи к соответствующим рисункам). По-

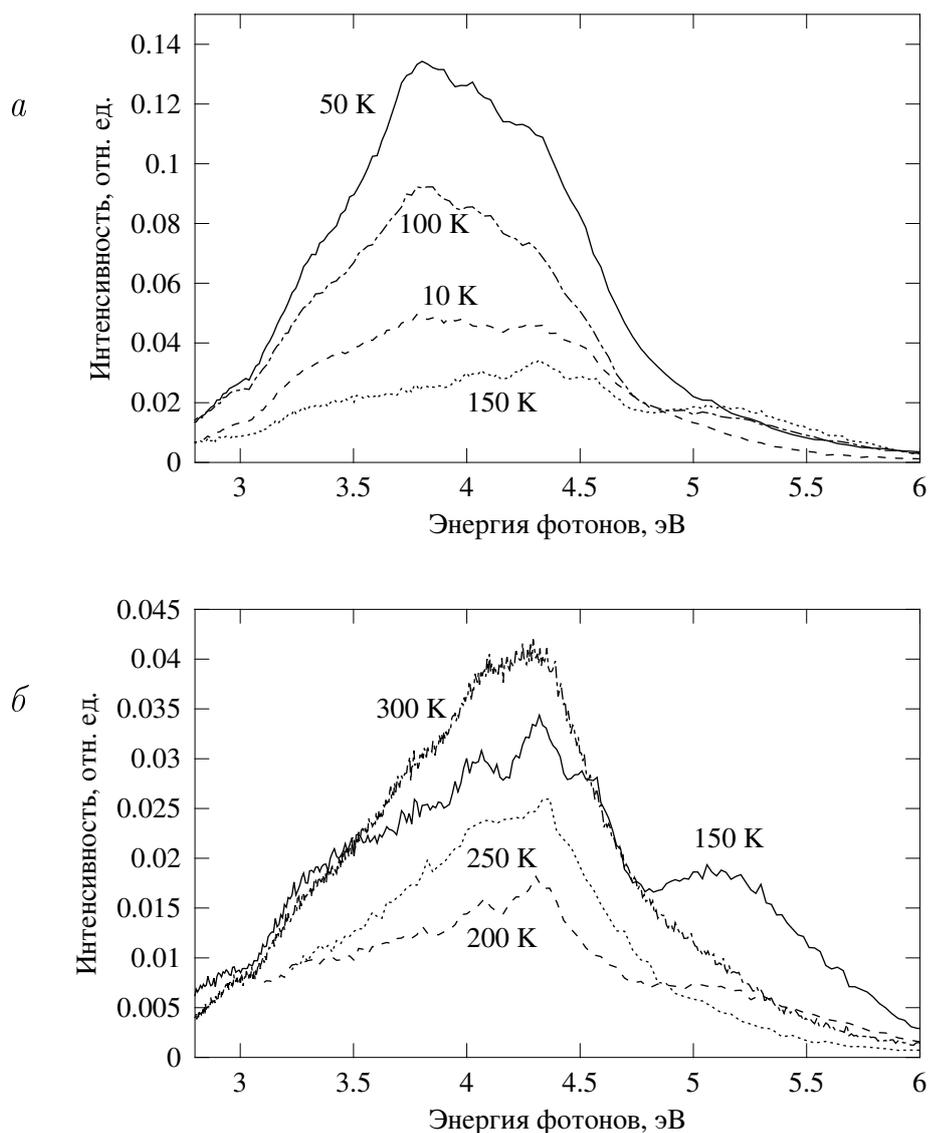


Рис. 5.12. Время-интегрированные спектры люминесценции кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , записанные при  $E_{\text{возб}}=120$  эВ и указанных температурах. Единицы измерения по оси Y на рисунках (а) и (б) одинаковы.

сле завершения облучения кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  электронным пучком с энергией 10 кэВ при  $T=5$  К наблюдается послесвечение этих кристаллов, спектр которого изображен на вставке на рисунке 5.14. Запись данного спектра происходила методом сканирования от больших энергий фотонов к меньшим, при этом интенсивность послесвечения снижалась, что могло вызвать сдвиг всех полос в сторону больших энергий. Так как кривая ТСЛ

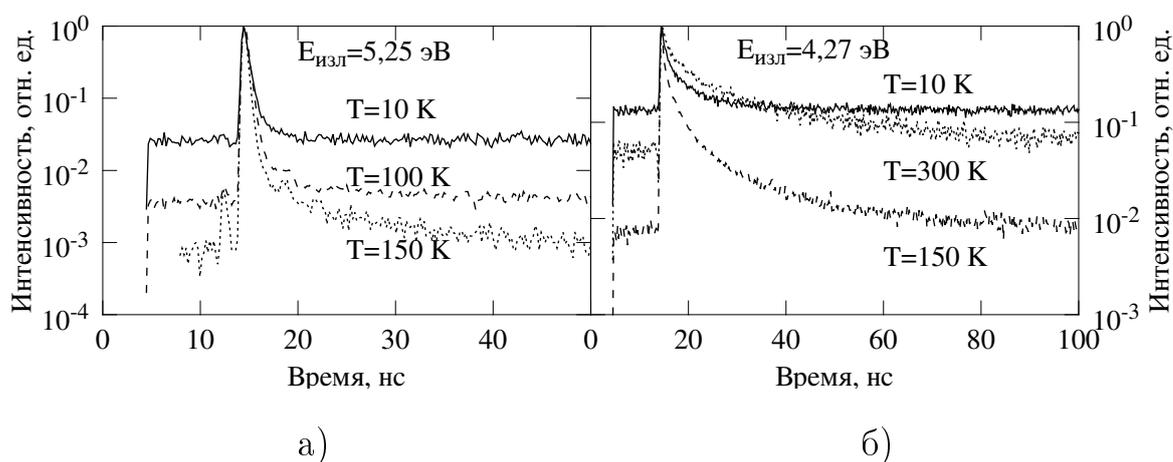


Рис. 5.13. Кинетики затухания люминесценции кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , записанные при  $E_{\text{возб}}=120$  эВ, и при указанных  $E_{\text{изл}}$  и температурах.

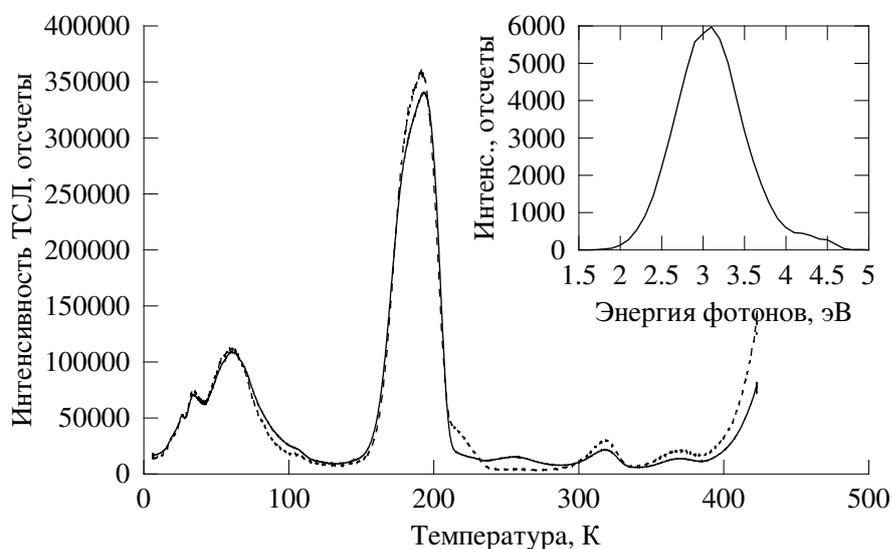


Рис. 5.14. Кривые термовысвечивания кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  после облучения электронным пучком 10 кэВ при  $T=5$  К, при скорости нагрева 10 К/мин. Сплошной линией показана интегральная по спектру кривая ( $E_{\text{изл}}=1,5\text{--}6$  эВ), пунктиром — записанная при  $E_{\text{изл}}=3,75$  эВ. На вставке: спектр послесвечения кристаллов, наблюдаемый при  $T=5$  К после окончания облучения.

показывает рост интенсивности сразу после начала нагрева и низкотемпературный пик при  $T=40$  К, то можно заключить, что в данном кристалле имеются мелкие ловушки носителей заряда. Наличие послесвечения показывает, что вероятность освобождения этих ловушек ненулевая уже при  $T=5$  К. Таким образом, спектр послесвечения должен соответствовать спек-

тру ТСЛ по крайней мере в низкотемпературном пике при  $T=40$  К. Из этого спектра видно, что основной вклад в ТСЛ вносит свечение дефектов кристалла (полоса 2,9 эВ), однако люминесценция ионов  $\text{Ce}^{3+}$  также проявляется. Так как интегральная по спектру кривая термовысвечивания практически совпадает с записанной при  $E_{\text{изл}}=3,75$  эВ, то можно заключить что форма спектра ТСЛ не меняется в исследованном диапазоне температур.

Во всех рассмотренных случаях наиболее интенсивная ТСЛ проявляется в пике при  $T=150-200$  К. Данный пик, по всей видимости, не является элементарным. С целью грубой оценки энергетических параметров ловушек этот пик ТСЛ был аппроксимирован суммой двух функций, отражающих элементарные пики ТСЛ общего порядка в так называемой модели ОТОР (One Trap, One Recombination center). В рамках этой модели ТСЛ рассматривается как процесс, в котором участвуют ловушки одного типа и центры люминесценции также одного типа. В этом приближении кривая термовысвечивания описывается формулой [97, 98]:

$$I(T) = S \cdot n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \left[ (1 + (b - 1) \frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k\tau}\right) d\tau \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (5.2)$$

где  $I(T)$  — интенсивность ТСЛ при температуре  $T$ ;  $S$  — предэкспоненциальный множитель;  $n_0$  — количество ловушек, населенных при облучении при температуре  $T_0$ ;  $E$  — энергия активации ловушек;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\beta$  — скорость линейного нагрева;  $b$  — порядок кинетики ТСЛ. Аппроксимация показала, что первый пик имеет кинетику второго порядка и характеризуется энергией активации  $E=0,32$  эВ при  $S=19$  МГц. Второй пик аппроксимируется кривой с порядком  $b=1,02$ , т.е. кинетика имеет первый порядок с  $E=0,34$  эВ и  $S=13$  МГц. Данная аппроксимация позволяет получить только очень грубую оценку, так как при наличии двух типов ловушек с близкими энергиями активации неизбежно участие обоих типов ловушек в процессе термовысвечивания, и модель ОТОР становится, стро-

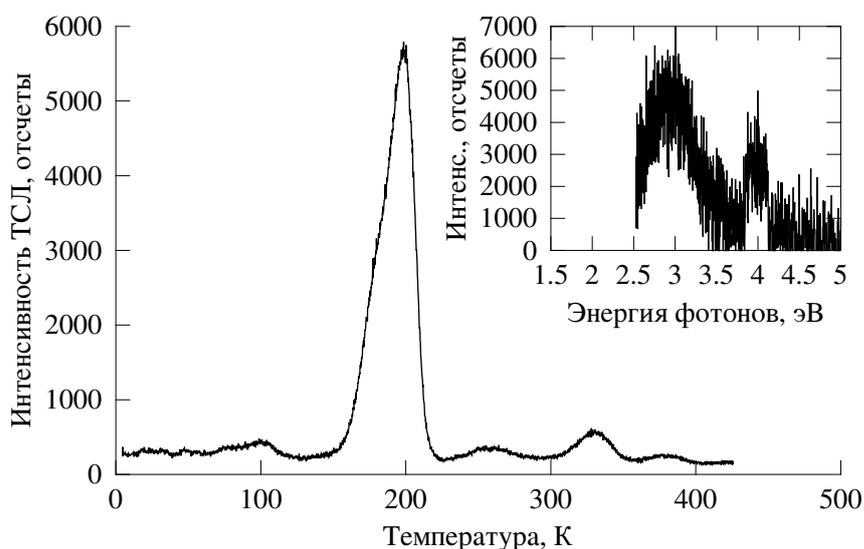


Рис. 5.15. Интегральная по спектру кривая термовысвечивания кристаллов  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  после облучения электронным пучком 10 кэВ при  $T=5$  К, скорость нагрева 10 К/мин. На вставке: спектр термостимулированной люминесценции, записанный с помощью CCD-камеры при температуре 200 К.

го говоря, неприменима. Однако даже такое грубое приближение позволяет сделать вывод о том, что параметры ловушек оказываются близкими по значениям, т.е. скорее всего данные ловушки образованы одним и тем же типом дефектов, которые находятся в различных неэквивалентных кристаллографических позициях в кристалле  $\text{SrAlF}_5$ .

Кривые термовысвечивания кристаллов  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  (рисунок 5.15) содержат в целом те же полосы, что и аналогичные кривые для  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$ , за исключением низкотемпературного пика. Спектр ТСЛ, записанный с помощью CCD-камеры с низким разрешением при температуре 200 К, показывает, что наряду со свечением дефектов кристалла (полоса 2,9 эВ), наблюдается также линия люминесценции ионов гадолиния.

Из кривых термовысвечивания следует, что термическое опустошение ловушек, соответствующих наиболее интенсивному пику ТСЛ, начинается при температуре 150 К. Эта же температура соответствует началу роста интенсивности РЛ дефектов кристалла, излучающих в 2,9 эВ (см. вставку на

рисунке 4.4), а также началу температурного тушения полосы 5,0 эВ, соответствующей дефектам, при возбуждении фотонами с энергией 120 эВ (см. рисунок 5.12). Природа этой ловушки может быть каким-либо образом связана с природой дефектных центров ФЛ, излучающих в 4,5–4,9 эВ, так как их тушение происходит при той же температуре, что и освобождение ловушек. В работе [34] также упоминается о наличии в кристалле  $\text{Pr}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  электронной ловушки, термическое опустошение которой начинается при  $T=150$  К, что приводит к активации рекомбинационного механизма передачи энергии к ионам  $\text{Pr}^{3+}$ . По всей видимости, то же самое происходит и при передаче энергии к дефектам кристалла, излучающим в 2,9 эВ.

Так как в кристалле  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при межзонном возбуждении при низкой температуре передача энергии к ионам  $\text{Gd}^{3+}$  не происходит, а при  $T=300$  К достаточно эффективна (см. параграф 5.2.1), можно предположить, что рекомбинационный механизм является основным механизмом передачи энергии к этому активатору.

В случае с ионами  $\text{Ce}^{3+}$  при межзонном возбуждении ситуация иная: передача энергии, напротив, происходит только при низкой температуре. Следовательно, рекомбинационный механизм в данном случае малоэффективен. При низкой температуре идет процесс образования связанных экситонов как показано в параграфе 5.2.1, однако, к сожалению, подробные данные о температурной зависимости эффективности этого канала отсутствуют. Также, с высокой эффективностью протекает процесс передачи энергии от дефектов кристалла (см. параграф 4.2), что может являться одним из доминирующих процессов в диапазоне температур 100–200 К. Действительно, в спектрах при XUV-возбуждении кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  при этих температурах наблюдается одинаковая температурная зависимость люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и полосы с максимумом 5,0 эВ. Однако, при более высоких температурах в этих спектрах люминесценция церия все же наблюдается,

причем ее интенсивность растет с температурой по крайней мере до 300 К, и доля микросекундного компонента в кинетике излучения также увеличивается. Рекомбинационный канал передачи энергии подразумевает возможное участие мелких ловушек, что и ведет к появлению медленного компонента кинетики. Поэтому можно заключить, что при возбуждении фотонами с энергиями  $\gg E_g$  при температурах выше 250 К передача энергии идет по рекомбинационному механизму.

### 5.3. Выводы по главе 5

В результате проведенного систематического исследования люминесценции чистых и легированных церием и гадолинием кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  методами время-разрешенной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии, время-разрешенной XUV-спектроскопии, а также исследования катодолюминесценции установлены следующие факты:

1. Во всех кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  наблюдается люминесценция автолокализованных экситонов. Она проявляется в виде широкой неэлементарной полосы, перекрывающей диапазон энергий 3,2–4,5 эВ. При температуре порядка 100 К происходит температурное тушение этой полосы, вероятно, из-за начала прыжковой миграции АЛЭ и последующей передаче энергии центрам тушения.
2. Экспериментально обнаружено явление автолокализации экситонов в нескольких неэквивалентных узлах кристаллической решетки. Поскольку в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  содержится 20 неэквивалентных позиций аниона, это дает возможность для существования достаточно большого количества неэквивалентных положений молекулярного иона  $\text{F}_2^-$  (который является моделью дырочного ядра АЛЭ). Это проявляется в виде неэлементарности полосы ФЛ АЛЭ, которая может

быть аппроксимирована суммой не менее трех элементарных гауссианов. Также показано, что спектр возбуждения ФЛ АЛЭ в районе экситонного пика поглощения имеет структуру дублета, что также может являться следствием сложной структуры кристалла.

3. Еще одной особенностью люминесценции АЛЭ в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$  является ее деградация под воздействием синхротронного XUV-излучения при низких температурах ( $T < 100 \text{ K}$ ). Это, возможно, обуславливается генерацией пар короткоживущих дефектов, которые при низкой температуре из-за недостаточной подвижности не способны рекомбинировать немедленно после образования, таким образом работая как центры тушения.
4. Вся совокупность данных о люминесценции примесных ионов при возбуждении в области фундаментального поглощения и фотонами с энергией  $E_{\text{возб}} \gg E_g$  свидетельствует о том, что передача энергии к ионам  $\text{Gd}^{3+}$  происходит преимущественно по рекомбинационному механизму. В случае ионов  $\text{Ce}^{3+}$  этот механизм менее эффективен и становится заметен при  $T > 250 \text{ K}$  и только при возбуждении фотонами с энергией  $E_{\text{возб}} \gg E_g$ . При низких температурах наиболее вероятен экситонный механизм передачи энергии, реализованный через образование связанных экситонов (неэффективный для ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ). Также нельзя исключать и механизм передачи энергии через возбужденное состояние дефектов кристаллической структуры, эффективный для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в температурном диапазоне  $150 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ . Таким образом, выявлено, что передача энергии к различным типам редкоземельных ионов происходит по различным механизмам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  с использованием методов низкотемпературной оптической люминесцентной ВУФ-спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением, методов лазерной спектроскопии, катодолуминесцентной спектроскопии, термоактивационной спектроскопии, а также расчетов расщепления электронных оболочек ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в рамках модели обменных зарядов впервые получены данные о свойствах неэквивалентных центров ФЛ, образованных этими ионами, замещающими матричные ионы  $\text{Sr}^{2+}$ , находящиеся в четырех неэквивалентных позициях. Впервые получены данные об особенностях релаксации электронных возбуждений, экситонных состояниях, процессах автолокализации, а также люминесценции дефектов кристаллической структуры кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  и их роли в процессах передачи энергии.

**Основные выводы** работы состоят в следующем:

1. В спектрах оптического поглощения и возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  проявляется набор полос, соответствующих межконфигурационным переходам  $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$  в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ , расположенных в нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях. Установлено, что количество спектроскопически неэквивалентных центров ФЛ, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  равно трем, причем в двух случаях («регулярные» центры, обозначенные  $(b)$  и  $(c)$ ) ионы  $\text{Ce}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Sr}^{2+}$  в регулярных узлах решетки, а компенсация заряда производится удаленным дефектом, не влияющим значительно на расщепление  $5d$ -оболочки примесного иона. Один из центров ФЛ, обозначенный  $(a)$ , образован ионом  $\text{Ce}^{3+}$ , рядом с которым расположен дефект, по всей видимости служащий для компен-

сации избыточного положительного заряда примесного иона. Данный дефект существенным образом искажает кристаллическое поле, что отражается на расщеплении  $5d$ -подуровней  $\text{Ce}^{3+}$ .

2. В рамках полуэмпирической модели обменных зарядов произведен расчет расщепления электронных  $5d$ -оболочек для четырех различных неэквивалентных позиций ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , замещающих ионы  $\text{Sr}^{2+}$ . Определены параметры кристаллического поля для такого замещения. На основании расчета предложен метод определения кристаллографической позиции иона  $\text{Ce}^{3+}$  для «регулярных» центров ФЛ. Метод позволяет получить предварительные данные о занимаемой кристаллографической позиции «регулярных» центров ФЛ с помощью относительно простого расчета, и может быть применен к соединениям, в кристаллической структуре которых ионы лантаноидов занимают несколько неэквивалентных позиций, и в спектрах возбуждения ФЛ которых проявляются  $4f \rightarrow 5d$  переходы. С помощью предложенного метода выявлено, что центр ФЛ ( $c$ ) сформирован замещением иона  $\text{Sr}^{2+}$  ионом  $\text{Ce}^{3+}$  в позиции Sr-1. Аналогично, центр ( $b$ ) сформирован замещением иона  $\text{Sr}^{2+}$  ионом  $\text{Ce}^{3+}$  в позиции Sr-3.
3. Во всех исследованных образцах присутствуют несколько типов дефектов кристаллической структуры, проявляющихся в виде центров ФЛ. Обнаружен эффективный резонансный безызлучательный канал передачи энергии от дефектов одного из типов к  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . В то же время внутрицентровое возбуждение люминесценции ионов  $\text{Gd}^{3+}$  неэффективно из-за наличия канала передачи энергии от ионов  $\text{Gd}^{3+}$  к дефектам, возможно, служащим для локальной компенсации избыточного заряда.
4. Вся совокупность данных о люминесценции примесных ионов при воз-

буждения в области фундаментального поглощения фотонами с энергией  $E_f \gg E_g$  свидетельствует о том, что передача энергии к ионам  $Gd^{3+}$  происходит преимущественно по рекомбинационному механизму. Для ионов  $Ce^{3+}$  этот механизм менее эффективен и становится заметен при  $T > 250$  К и только при возбуждении фотонами с энергией  $E_{\text{возб}} \gg E_g$ . При низких температурах, когда не происходит прыжковой миграции АЛЭ, наиболее вероятен экситонный механизм передачи энергии, реализованный через образование связанных экситонов. Однако такой канал неэффективен для ионов  $Gd^{3+}$ . Таким образом, выявлено, что передача энергии электронных возбуждений к ионам  $Ce^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  происходит по различным механизмам, эффективность которых зависит от температуры.

5. В кристаллах  $SrAlF_5$  наблюдается люминесценция автолокализованных экситонов. Она проявляется в виде широкой неэлементарной полосы, перекрывающей диапазон энергий 3,2–4,5 эВ и имеющей кинетику затухания микро- и миллисекундного диапазонов. При температуре порядка 100 К происходит температурное тушение этой ФЛ, вероятно, из-за начала прыжковой миграции АЛЭ и последующей передаче энергии центрам тушения. Экспериментально показано явление автолокализации экситонов в нескольких неэквивалентных узлах кристаллической решетки. Поскольку в кристаллах  $SrAlF_5$  содержится 20 неэквивалентных позиций аниона, это дает возможность для существования достаточно большого числа неэквивалентных положений молекулярного иона  $F_2^-$  (который является моделью дырочного ядра АЛЭ). В результате полоса ФЛ АЛЭ является аномально широкой и неэлементарной.

6. Для разработки полностью твердотельного импульсного лазера с ре-

гулируемой длиной волны на основе  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  центр (a) является наиболее перспективным, так как, во-первых, позволяет использовать в качестве накачки четвертую гармонику лазера на иттрий-алюминиевом гранате (266 нм), производимого промышленностью, а во-вторых, имея более широкую полосу ФЛ, позволяет перестройку длины волны излучения в более широких пределах, чем другие центры ФЛ или даже уже разработанные лазеры на кристалле  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ . В связи с этим требуется детальное дальнейшее изучение природы «возмущения» центра (a), и разработка технологии роста кристаллов с высокой долей содержания таких центров.

7. Приведено сравнение люминесцентных свойств примесных ионов в кристаллах  $\text{Ce}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  и  $\text{Gd}^{3+}:\text{SrAlF}_5$  с более простыми в структурном плане кристаллами  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiGd}(\text{BO}_3)_3$ . Это сравнение подчеркивает бóльшую сложность люминесцентных процессов в  $\text{SrAlF}_5$ , вызванную высокой сложностью их кристаллической структуры (что приводит к образованию нескольких типов редкоземельных и дефектных центров ФЛ) и требованиями локальной зарядовой компенсации при замещении матричных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на трехзарядные ионы лантаноидов (что способствует взаимодействию центров ФЛ с осуществляющими компенсацию дефектами).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Alderighi D., Toci G., Vannini M., Parisi D., Bigotta S., Tonelli M. High efficiency UV solid state lasers based on Ce:LiCaAlF<sub>6</sub> crystals // Applied Physics B: Lasers and Optics. 2006. Vol. 83. P. 51–54.
2. Dubinskii M. A., Schepler K. L., Semashko V. V., Abdulsabirov R. Y., Korableva S. L., Naumov A. K. Spectroscopic analogy approach in selective search for new Ce<sup>3+</sup>-activated all-solid-state tunable ultraviolet laser materials // Journal of Modern Optics. 1998. Vol. 45. No. 2. P. 221–226.
3. Jenssen H. P., Lai S. T. Tunable-laser Characteristics and Spectroscopic Properties of SrAlF<sub>5</sub>-Cr // Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics. 1986. Vol. 3. No. 1. P. 115–118.
4. Kubel F. The crystal structures of SrAlF<sub>5</sub> and Ba<sub>0.43(1)</sub>Sr<sub>0.57(1)</sub>AlF<sub>5</sub> // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. 1998. Vol. 624. No. 9. P. 1481–1486.
5. Meehan J. P., Wilson E. J. Single crystal growth and characterization of SrAlF<sub>5</sub> and Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub><sup>2+</sup>AlF<sub>5</sub> // Journal of Crystal Growth. 1972. Vol. 15. No. 2. P. 141–147.
6. Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Горев М.В., Васильев А.Д., Лобанов С.И. Исследование структуры, физических свойств и фазового перехода в SrAlF<sub>5</sub> // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 3. С. 474–479.
7. von der Mühl R., Andersson S., Galy J. Sur quelques fluométallates alcalino-terreux. I. Structure cristalline de BaFeF<sub>5</sub> et SrAlF<sub>5</sub> // Acta Crystallographica Section B. 1971. Vol. 27. No. 12. P. 2345–2353.
8. Ravez J., Abrahams S. C., Chaminade J. P., Simon A., Grannec J., Ha-

- genmuller P. Ferroelectric Behavior and Phase-transitions In the SrAlF<sub>5</sub> Family // *Ferroelectrics*. 1981. Vol. 38. No. 1–4. P. 773–776.
9. Shimamura K., Villora E. G., Muramatsu K., Ichinose N. Advantageous growth characteristics and properties of SrAlF<sub>5</sub> compared with BaMgF<sub>4</sub> for UV/VUV nonlinear optical applications // *Journal of Crystal Growth*. 2005. Vol. 275. No. 1–2. P. 128–134.
  10. Shimamura K., Villora E. G., Muramatsu K., Kimura H., Kitamura K., Ichinose N. A promising new UV/VUV nonlinear optical crystal: SrAlF<sub>5</sub> // *Optical Components and Materials II*. 2005. Vol. 5723. P. 377–388.
  11. Villora E. G., Shimamura K., Muramatsu K., Takekawa S., Kitamura K., Ichinose N. Refractive index of SrAlF<sub>5</sub> and derived grating period for UV/VUV quasi-phase-matching SHG // *Journal of Crystal Growth*. 2005. Vol. 280. No. 1–2. P. 145–150.
  12. Henderson E. W., Meehan J. P. Optical properties of divalent rare earth ions in SrAlF<sub>5</sub> // *Journal of Luminescence*. 1974. Vol. 8. No. 5. P. 415–427.
  13. Hewes R. A., Hoffman M. V. 4f<sup>7</sup>-4f<sup>7</sup> emission from Eu<sup>2+</sup> in the system MF<sub>2</sub> · AlF<sub>3</sub> // *Journal of Luminescence*. 1971. Vol. 3. No. 4. P. 261–280.
  14. Silva E. N., Ayala A. P., Mendes J., Moreira R. L., Gesland J. Y. Crystalline structure of SrAlF<sub>5</sub> investigated by vibrational spectroscopy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Vol. 16. No. 41. P. 7511–7520.
  15. Silva E. N., Ayala A. P., Moreira R. L., Gesland J. Y. About the ferroelectricity of SrAlF<sub>5</sub> // *Ferroelectrics*. 2006. Vol. 334. P. 233–240.
  16. Silva E. N., Ayala A. P., Moreira R. L., Gesland J. Y. Dielectric behaviour and phase transition of SrAlF<sub>5</sub> single crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18. No. 8. P. 2511–2523.

17. Бондарев В.С., Васильев А.Д., Горев М.В., Мельникова С.В., Исаенко Л.И. Новые сведения о фазовом переходе в  $\text{SrAlF}_5$  // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 33–38.
18. Huang He, Lin Z. S., Bai Lei, He Ran, Chen C. T. Mechanism of the linear and nonlinear optical effects of  $\text{SrAlF}_5$  and  $\text{BaMgF}_4$  crystals // Solid State Communications. 2010. Vol. 150. No. 47–48. P. 2318–2321.
19. Weil M., Zobetz E., Werner F., Kubel F. New alkaline earth aluminium fluorides with the formula  $(\text{M}, \text{M}')\text{AlF}_5$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // Solid State Sciences. 2001. Vol. 3. No. 4. P. 441–453.
20. Porto S. P. S., Scott J. F. Raman Spectra of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ , and  $\text{SrMoO}_4$  // Physical Review. 1967. Vol. 157. No. 3. P. 716–719.
21. Sousa M. H., Tourinho F. A., Rubim J. C. Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of  $\text{M}(\text{II})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ) electric double layer ferrofluids // Journal of Raman Spectroscopy. 2000. Vol. 31. No. 3. P. 185–191.
22. Wang D. M., Hutton D. R., Troup G. J., Jenssen H. P. EPR of Laser Material  $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$  // Physica Status Solidi A: Applied Research. 1986. Vol. 98. No. 1. P. K73–K77.
23. Andrade A. A., Tenorio E., Catunda T., Baesso M. L., Cassanho A., Jenssen H. P. Discrimination between electronic and thermal contributions to the nonlinear refractive index of  $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}^{3+}$  // Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics. 1999. Vol. 16. No. 3. P. 395–400.
24. Lizzo S., Velders A. H., Meijerink A., Dirksen G. J., Blasse G. The luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in magnesium fluoride crystals // Journal of Luminescence. 1995. Vol. 65. No. 6. P. 303–311.

25. Dorenbos P. Energy of the first  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  in inorganic compounds // Journal of Luminescence. 2003. Vol. 104. No. 4. P. 239–260.
26. Sommerdijk J L, Vries P, Bril A. Line emission of  $\text{LiBaAlF}_6:\text{Eu}^{2+}$  // Philips Journal of Research. 1978. Vol. 33. P. 117–123.
27. Mahlik S, Grinberg M, Shi Liang, Seo Hyo Jin. Pressure evolution of  $\text{LiBaF}_3:\text{Eu}^{2+}$  luminescence // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. Vol. 21. No. 23. P. 235603.
28. Weil M., Kubel F. Single-crystal growth and classification of  $\text{EuAlF}_5$  and solid solutions  $\text{M(II)}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{AlF}_5$  (M= Ca, Sr, Ba) within the structural family of tetragonal  $\text{M(II)M(III)F}_5^-$  compounds // Journal of Solid State Chemistry. 2002. Vol. 164. No. 1. P. 150–156.
29. Penhouet T., Hagemann H.  $\text{Sm}^{2+}$  as a probe of crystal field in fluorides and fluorohalides: Effect of pressure and temperature // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 451. No. 1–2. P. 74–76.
30. Loh E. Strong-Field Assignment on  $4f^{13}5d$  Levels of  $\text{Yb}^{2+}$  in  $\text{SrCl}_2$  // Physical Review B. 1973. Vol. 7. No. 5. P. 1846–1850.
31. Dieke G. H., Crosswhite H. M., Dunn B. Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths // Journal of the Optical Society of America. 1961. Vol. 51. No. 8. P. 820–827.
32. Piper W. W., DeLuca J. A., Ham F. S. Cascade fluorescent decay in  $\text{Pr}^{3+}$ -doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light // Journal of Luminescence. 1974. Vol. 8. No. 4. P. 344–348.
33. Sommerdijk J. L., Bril A., de Jager A. W. Two photon luminescence with ul-

- traviolet excitation of trivalent praseodymium // Journal of Luminescence. 1974. Vol. 8. No. 4. P. 341–343.
34. Vink A. P., Dorenbos P., de Haas J. T. M., Donker H., Rodnyi P. A., Avanesov A. G., van Eijk C. W. E. Photon cascade emission in  $\text{SrAlF}_5$  :  $\text{Pr}^{3+}$  // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. Vol. 14. No. 38. P. 8889–8899.
35. van der Kolk E., Dorenbos P., van Eijk C. W. E., Vink A. P., Weil M., Chaminade J. P. Luminescence excitation study of the higher energy states of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{SrAlF}_5$ ,  $\text{CaAlF}_5$ , and  $\text{NaMgF}_3$  // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 95. No. 12. P. 7867–7872.
36. Rodnyi P. A., Potapov A. S., Voloshinovskii A. S., Stryganyuk G. B. The development of new phosphors with high quantum efficiency // Journal of Optical Technology. 2005. Vol. 72. No. 9. P. 685–687.
37. Потапов А. С., Родный П. А., Михрин С. Б., Магунов И. Р. Люминесцентные свойства празеодима в некоторых фторидах // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 8. С. 1486–1488.
38. Родный П. А., Волошиновский А. С., Стрыганюк Г. Б. Люминесцентные характеристики иона  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{SrAlF}_5$  // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 100. № 5. С. 595–598.
39. Омельков С.И., Пустоваров В.А. Аппаратно-программный комплекс управления для установки по фотолюминесцентной спектроскопии // Науч. тр. XIV отчетной конф. молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ: сб. ст. Екатеринбург, 2008. С. 211–215.
40. Пустоваров В.А. Физика твердого тела: лабораторный практикум. Екатеринбург: УрФУ, 2009. 63 с.

41. Möller T, Zimmerer G. Time Resolved Spectroscopy with Synchrotron Radiation in the Vacuum Ultraviolet // *Physica Scripta*. 1987. Vol. 1987. No. T17. P. 177.
42. Zimmerer G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation // *Radiation Measurements*. 2007. Vol. 42. No. 4–5. P. 859–864.
43. Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Vielhauer S., Zimmerer G. Luminescence of pure and doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO single crystals under inner-shell excitation // *Journal of Luminescence*. 2003. Vol. 102–103. P. 307–312.
44. Lange S., Sildos I., Hartmanova M., Aarik J., Kiisk V. Luminescence properties of Sm<sup>3+</sup>-doped polycrystalline ZrO<sub>2</sub> // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354. No. 35–39. P. 4380–4382. Functional and Nanostructured Materials, 4th Conference on Functional and Nanostructured Materials.
45. Omelkov S I, Kirm M, Feldbach E, Pustovarov V A, Cholakh S O, Isaenko L I. Luminescence properties of undoped LiBaAlF<sub>6</sub> single crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010. Vol. 22. No. 29. P. 295504.
46. Feldbach E., Kotlov A., Kudryavtseva I., Liblik P., Lushchik A., Maaros A., Martinson I., Nagirnyi V., Vasil'chenko E. Low-temperature irradiation effects in lithium orthosilicates // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006. Vol. 250. No. 1–2. P. 159–163.
47. Нагибина И.М., Прокофьев В.К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. Ленинград: Машиностроение, 1967. 324 с.
48. Порывай Н.Е., Огородников И.Н. Микропроцессорный измерительный

- комплекс по изучению термостимулированных процессов и люминесцентно-оптических свойств кристаллов // Тез. докл. конф. ТТД-2008, Екатеринбург. 2008. С. 63–64.
49. Malkin B.Z. Spectroscopy of solids containing rare-earth ions // Ed. by A.A. Kaplyanskii, B.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam, 1987. P. 33.
  50. Garcia D., Faucher M. Crystal-field parameters in rare-earth compounds: Extended charge contribution // Physical Review B. 1984. Vol. 30. P. 1703.
  51. Solovyev O.V., Malkin B.Z. Modeling of electron-vibrational  $4f^n-4f^{n-1}5d$  spectra in  $\text{LiYF}_4:\text{RE}^{3+}$  crystals // Journal of Molecular Structure. 2007. Vol. 838. P. 176.
  52. Malkin B.Z., Solovyev O.V, Malishev A. Yu., Saikin S.K. Theoretical studies of electron-vibrational  $4f^N-4f^{N-1}5d$  spectra in  $\text{LiYF}_4:\text{RE}^{3+}$  crystals // Journal of Luminescence. 2007. Vol. 125. P. 175.
  53. Kirm M., Stryganyuk G., Vielhauer S., Zimmerer G., Makhov V. N., Malkin B. Z., Solovyev O. V., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S. L. Vacuum-ultraviolet  $5d - 4f$  luminescence of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Lu}^{3+}$  ions in fluoride matrices // Physical Review B. 2007. Vol. 75. No. 7. P. 075111.
  54. Старостин Н.В. Спектроскопия кристаллов // Под ред. А.А.Каминского, З.Л.Моргенштерна, Д.Т.Свиридова. М.: «Наука», 1975. С. 12.
  55. Clementi E., Roetti C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms,  $Z \leq 54$  // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. Vol. 14. P. 177.

56. van Pieterse L., Reid M. F., Wegh R. T., Sovarna S., Meijerink A.  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  transitions of the light lanthanides: Experiment and theory // *Physical Review B*. 2002. Vol. 65. No. 4. P. 045113.
57. Омельков С. И., Пустоваров В. А., Огородников И. Н., Кирм М., И. Сильдос., Исаенко Л. И., Лобанов С. С. Люминесценция дефектов и примесных центров в кристаллах  $\text{SrAlF}_5$ , легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  // *Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов*. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2010. Т. 26. С. 92–104.
58. Omelkov S., Brik M., Kirm M., Kiisk V., Pustovarov V., Isaenko L., Sildos I. Luminescence Spectroscopy and ab-initio calculations of  $\text{Ce}^{3+}$  ions doped in  $\text{SrAlF}_5$  crystals // *ICLL-1 First International Conference on Luminescence of Lanthanides*, 5-9 September. Odessa, Ukraine, 2010. P. 72.
59. Omelkov S I, Brik M G, Kirm M, Pustovarov V A, Kiisk V, Sildos I, Lange S, Lobanov S I, Isaenko L I. A luminescence spectroscopy and theoretical study of  $4f\text{-}5d$  transitions of  $\text{Ce}^{3+}$  ions in  $\text{SrAlF}_5$  crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2011. Vol. 23. No. 10. P. 105501.
60. Dorenbos P. Lanthanide charge transfer energies and related luminescence, charge carrier trapping, and redox phenomena // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 488. No. 2. P. 568–573.
61. Woitowicz A. J., Balcerzyk M., Berman E., Lempicki A. Optical Spectroscopy and Scintillation Mechanisms of  $\text{Ce}(x)\text{La}(1-x)\text{F}_3$  // *Physical Review B*. 1994. Vol. 49. No. 21. P. 14880–14895.
62. Vasiliev A. D., Melnikova S. V., Isaenko L. I. Orthorhombic aluminium oxyfluoride,  $\text{AlOF}$  // *Acta Crystallographica Section C: crystal Structure Communications*. 2009. Vol. 65. P. I20–I22.

63. Manthey W. J. Crystal Field and Site Symmetry of Trivalent Cerium Ions in  $\text{CaF}_2$ : The  $C_{4v}$  and  $C_{3v}$  Centers with Interstitial-Fluoride Charge Compensator // *Physical Review B*. 1973. — Nov. Vol. 8. No. 9. P. 4086–4098.
64. Henke B., Rogulis U., Schweizer S. Optically detected magnetic resonance investigation of a luminescent oxygen–vacancy complex in Mn-doped  $\text{LiBaF}_3$  // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18. No. 5. P. 1577.
65. Dorenbos P. 5d-level energies of  $\text{Ce}^{3+}$  and the crystalline environment. I. Fluoride compounds // *Physical Review B*. 2000. Vol. 62. No. 23. P. 15640–15649.
66. Dorenbos P. The  $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$  transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides // *Journal of Luminescence*. 2000. Vol. 91. No. 1–2. P. 91–106.
67. Omelkov S I, Kirm M, Pustovarov V A, Isaenko L I. Energy transfer in pure and rare-earth doped  $\text{SrAlF}_5$  crystals // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 15. No. 1. P. 012011.
68. Пустоваров В. А., Огородников И. Н., Омельков С. И., Чолах С. О., Исаенко Л. И. Времяразрешенная люминесцентная спектроскопия чистых и легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  кристаллов  $\text{SrAlF}_5$  // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010. № 8. С. 52–57.
69. Омельков С. И., Пустоваров В. А., Кирм М., Огородников И. Н., Исаенко Л. И. Время-разрешенная люминесценция кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  // *Известия ВУЗов. Физика*. 2009. Т. 8/2. С. 160–163.

70. Omelkov S., Pustovarov V., Kirm M., Ogorodnikov I., Isaenko L. Electronic excitations and luminescence of SrAlF<sub>5</sub> crystals doped with Ce<sup>3+</sup> ions // 7-th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2009. Book of Abstracts. July 12–17. Krakow, Poland, 2009.
71. Omelkov S. I., Pustovarov V. A., Kirm M., Ogorodnikov I. N., Isaenko L. I. Electronic excitations and luminescence of SrAlF<sub>5</sub> crystals doped with Ce<sup>3+</sup> ions // Radiation Measurements. 2010. Vol. 45. No. 3–6. P. 292–294.
72. Omelkov S. I., Kirm M., Kiisk V., Pustovarov V. A., Lobanov S. S., Isaenko L. I., Sildos I. Luminescence spectroscopy of pure and rare earth doped SrAlF<sub>5</sub> crystals under UV-VUV-XUV excitation // EURODIM 2010 – 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, 12–16 July. Pécs, Hungary, 2010. P. 39.
73. Sils J., Radzhabov E., Reichling M. Characterisation of oxygen defects in calciumdifluoride // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. Vol. 68. No. 3. P. 420–425.
74. Radzhabov E., Otroshok V. Optical spectra of oxygen defects in BaFCl and BaFBr crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1995. Vol. 56. No. 1. P. 1–7.
75. Schweizer S., Rogulis U., Song K. S., Spaeth J.-M. Optically detected magnetic resonance investigations of oxygen luminescence centres in BaFCl // Journal of Physics: Condensed Matter. 2000. Vol. 12. No. 28. P. 6237.
76. Егранов А.В., Раджабов Е.А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно галоидных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1992. 161 с.

77. Rogulis U., Schweizer S., Spaeth J.-M. Optically detected magnetic resonance investigation of oxygen luminescence centres in BaF<sub>2</sub> // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. Vol. 14. No. 28. P. 6949.
78. Qiao H., Liu T., Zhang Q., Cheng F., Zhou X. Study of the electronic structures of oxygen doped in LiBaF<sub>3</sub> crystal // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. Vol. 267. No. 15. P. 2467–2470.
79. Ogorodnikov I. N., Pustovarov V. A., Omelkov S. I., Tolmachev A. V., Yavetskiy R. P. Electronic excitations dynamics and energy transfer in lithium borate crystals // DESY, HASYLAB, Annual Report-2006. Hamburg, Germany, 2007. P. 515–516.
80. Огородников И. Н., Пустоваров В. А., Омельков С. И., Толмачев А. В., Явецкий Р. П. Люминесцентная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов бората лития, легированных церием и европием // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 102. № 1. С. 66–74.
81. Ogorodnikov I. N., Pustovarov V. A., Omelkov S. I., Tolmachev A. V., Yavetskiy R. P. Elementary processes of energy transfer in the lithium borate crystals doped with Ce and Eu // Известия ВУЗов. Физика. 2006. Т. 10 (Приложение). С. 36–39.
82. Огородников И.Н., Омельков С.И., Пустоваров В.А., Зинин Э.И., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Исследование новых сцинтилляционных материалов для регистрации нейтронов: кристаллы Li<sub>6</sub>Gd(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> // Вестник УГТУ-УПИ. Екатеринбург. 2006. Т. 5 (76). С. 269–277.
83. Wegh R. T., Donker H., Meijerink A., Lamminmäki R. J., Hölsä J. Vacuum-ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd<sup>3+</sup> in LiYF<sub>4</sub> // Physical Review B. 1997. Vol. 56. No. 21. P. 13841–13848.

84. Pustovarov V. A., Ogorodnikov I. N., Devyatova E. K., Omelkov S. I., Isaenko L. I. Time-resolved luminescence spectroscopy of pure and doped with  $\text{Ce}^{3+}$  ions crystals  $\text{SrAlF}_5$  // Digest Reports of the XVII-th International Synchrotron Radiation Conference SR-2008. June 15–20, Institute of Nuclear Physics of SB RAS. Novosibirsk, Russia, 2008. P. 7–41.
85. Omelkov S.I., Pustovarov V.A., Kirm M., Kotlov A., Isaenko L.I. Electronic excitations and luminescence of Ce-doped  $\text{SrAlF}_5$  crystals // DESY, HASYLAB, Annual Report-2008. Hamburg, Germany, 2010. P. 2008180.
86. Омельков С. И., Пустоваров В. А. Электронные возбуждения и люминесценция кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  // Инновационные технологии в атомной энергетике и смежных областях. Тезисы Юбилейной научно-практической конференции ФТФ-60. 16–17 апреля. 2009. С. 67–69.
87. Omelkov S. I., Kirm M., Pustovarov V. A., Lobanov S. S., Isaenko L. I. The luminescence of  $\text{Gd}^{3+}$  ions in  $\text{SrAlF}_5$  host crystal // DESY, HASYLAB, Annual Report-2009. Hamburg, Germany, 2010. P. 2009629.
88. Henke B. L., Gullikson E. M., Davis J. C. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$  // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1993. Vol. 54. No. 2. P. 181–342.
89. Луцник Ч. Б., Луцник А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
90. Deshpande V. T. Thermal expansion of sodium fluoride and sodium bromide // Acta Crystallographica. 1961. Vol. 14. No. 7. P. 794.
91. van 't Spijker J. C., Dorenbos P., van Eijk C. W. E., Krämer K., Güdel H. U.

- Scintillation and luminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$  // Journal of Luminescence. 1999. Vol. 85. No. 1–3. P. 1–10.
92. Васильченко Е. А., Луцник Н. Е., Луцник Ч. Б. Диффузия и автолокализация экситонов в кристаллах  $\text{NaCl-Ag}$  // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. С. 211–215.
93. Nagata S., Fujiwara K., Nishimura H. Dynamical aspects of excitons in  $\text{NaI}$  // Journal of Luminescence. 1990. Vol. 47. No. 4. P. 147–157.
94. Tanimura K., Itoh N. The hopping motion of the self-trapped exciton in  $\text{NaCl}$  // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1981. Vol. 42. No. 10. P. 901–910.
95. Пустоваров В. А., Иванов В. Ю., Кирм М., Кружалов А. В., Коротаев А. В., Циммерер Г. Релаксация электронных возбуждений в оксиде бериллия: время-разрешенная ВУФ-спектроскопия // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. С. 1189–1195.
96. Stryganyuk G., Trots D. M., Voloshinovskii A., Shalapska T., Zakordonskiy V., Vistovsky V., Pidzyrailo M., Zimmerer G. Luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{LaPO}_4$  nanophosphors upon  $\text{Ce}^{3+}$  4f-5d and band-to-band excitation // Journal of Luminescence. 2008. Vol. 128. No. 3. P. 355–360.
97. Chen R., Winer S. A. A. Effects of Various Heating Rates on Glow Curves // Journal of Applied Physics. 1970. Vol. 41. No. 13. P. 5227–5233.
98. Мильман И. И., Кортов В. С., Кирпа В. И. Температурное тушение в люминесценции анионодефектных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. С. 1149–1159.