

УДК 538.958

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В КРИСТАЛЛАХ

*В.Г. Гориева, В.В. Семашко, С.Л. Кораблева, М.А. Марисов*

Аннотация

Приведены результаты исследования передачи энергии возбуждения от иона Pr^{3+} к иону Ce^{3+} . Определены абсолютные концентрации ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ и оценен коэффициент передачи энергии возбуждения от ионов Pr^{3+} к ионам Ce^{3+} .

Ключевые слова: апконверсия, фотодинамические процессы, кинетики люминесценции.

Введение

В настоящее время перестраиваемые по частоте твердотельные оптические квантовые генераторы (ОКГ, лазеры) ультрафиолетового (УФ) диапазона наиболее просто реализуются с использованием в качестве рабочих лазерных переходов межконфигурационных $4f^{n-1}5d-4f^n$ -переходов редкоземельных ионов. При этом накачка таких ОКГ осуществляется УФ-излучением гармоник серийных лазеров, работающих в видимом и инфракрасном (ИК) диапазоне, либо излучением мощных эксимерных лазеров. Однако использование УФ-накачки индуцирует в твердотельных активных элементах фотодинамические процессы (ФДП), которые обуславливают деградацию оптических свойств активных сред. Одним из способов, позволяющим избежать или значительно уменьшить вредное проявление ФДП, является использование апконверсионной накачки [1]. Поиск путей такого способа создания инверсной населенности также актуален и с точки зрения реализации эффективной накачки твердотельных УФ-активных сред с использованием излучения полупроводниковых лазеров и создания компактных цельнотвердотельных устройств квантовой электроники УФ-диапазона.

В настоящей работе исследуется возможность создания инверсной населенности между состояниями $5d$ - и $4f$ -конфигураций иона Ce^{3+} путем ступенчатого апконверсионного возбуждения состояний $4f5d$ -конфигурации ионов Pr^{3+} с последующей передачей энергии возбуждения от иона Pr^{3+} к иону Ce^{3+} . В качестве объекта исследований выбран кристалл $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$. Мотивация такого выбора обусловлена анализом результатов работы [1], в которой показано, что для реализации эффективной передачи энергии возбуждения от иона Pr^{3+} к иону Ce^{3+} в кристалле $\text{LiLu}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ необходимо повышение концентраций примесных ионов. При этом учитывалось, что кристаллическая структура шеелита сохраняется во всем ряду кристаллов с химической формулой $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$, где x принимает любое значение от 0 до 1, а кристаллы $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$ обладают наибольшей изоморфной емкостью по отношению к ионам Ce^{3+} и Pr^{3+} , что позволяет увеличить концентрацию этих активаторных ионов в несколько раз по сравнению с достижимыми концентрациями в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 [2].

В настоящей работе были определены абсолютные концентрации ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ и оценен коэффициент передачи энергии возбуждения от ионов Pr^{3+} к ионам Ce^{3+} .

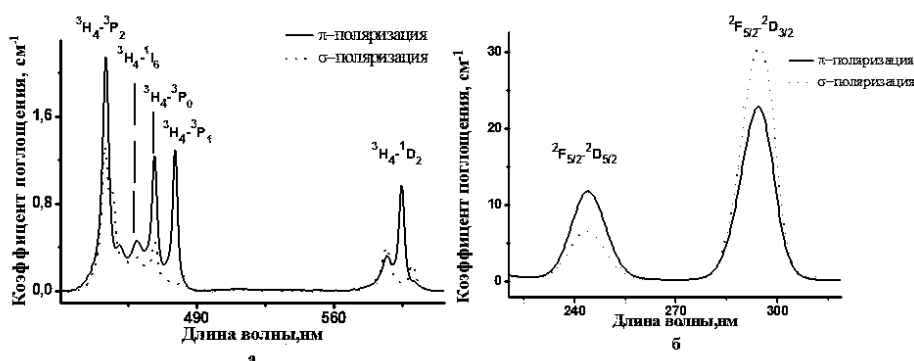


Рис. 1. Спектры поглощения ионов Pr^{3+} , соответствующие переходам ${}^3\text{H}_4-{}^3\text{P}_j$, ${}^1\text{I}_6$ и ${}^3\text{H}_4-{}^1\text{D}_2$ (а) и ${}^2\text{F}_{5/2}-{}^2\text{D}_j$, Ce^{3+} (б) в кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ при комнатной температуре

1. Объекты исследования

Образцы состава $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ были выращены в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Казанского федерального университета. Концентрация ионов Pr^{3+} в исходных компонентах шихты выбиралась одинаковой и составляла 1 ат. %. Концентрация ионов Ce^{3+} в шихте изменялась от образца к образцу от 0 до 2 ат. %. Выращенные образцы ориентировались по коноскопической картине с помощью поляризационного микроскопа. Образцы для исследований спектров 4f–4f-поглощения ионов Pr^{3+} представляли собой цилиндры с полированными основаниями диаметром 6 мм и высотой 5–7 мм, а для исследования 4f–5d-поглощения ионов Ce^{3+} были изготовлены образцы в виде дисков того же диаметра толщиной 0.4 мм. Оптическая ось располагалась в плоскости полированных оснований дисков и цилиндров. Концентрация примесей в образцах измерялась методом абсорбционной спектроскопии с использованием закона Бугера–Ламберта–Бера и данных о сечениях поглощения ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 [3]. При этом предполагалось, что сечения переходов в смешанных кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ не претерпели значительных изменений по сравнению с соответствующими сечениями переходов ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4 . Расчет абсолютной концентрации осуществлялся по формуле

$$C = \frac{1}{L\sigma} \ln \left(\frac{I_0}{I_L} \right), \tag{1}$$

где L – длина образца, I_0 и I_L – интенсивности излучения соответственно на входе в образец и прошедшего через образец, C – искомая концентрация примесных ионов, σ – сечение поглощения излучения.

Нами были зарегистрированы спектры поглощения ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в образцах при комнатной температуре при различных поляризациях пропускаемого через образцы излучения. Спектры поглощения ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ представлены на рис. 1. Подробная интерпретация наблюдаемых полос приведена в работе [4]. Результаты исследования зависимостей абсолютных концентраций ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ от концентраций ионов Ce^{3+} в шихте приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что увеличение концентрации ионов Ce^{3+} в шихте при фиксированной концентрации ионов Pr^{3+} приводит к снижению концентрации последних в выращенных

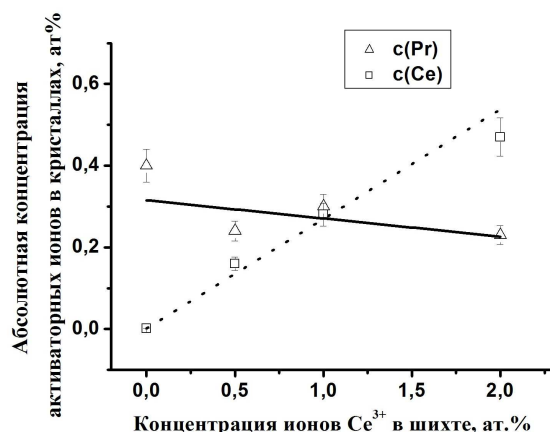


Рис. 2. Зависимости абсолютных концентраций ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ от концентрации ионов Ce^{3+} в шихте

кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$. При этом удается достигнуть совместной концентрации ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} в кристаллических образцах – 0,23 ат. % и 0,47 ат. % соответственно, что с учетом приведенных во введении соображений позволяет надеяться на увеличение коэффициента безызлучательной передачи энергии от ионов Pr^{3+} к ионам Ce^{3+} по сравнению с результатами работы [1].

2. Определение концентрации Ce^{3+} и Pr^{3+} в образцах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$ методом рентгенофлуоресцентного анализа

Как известно, спектр рентгенофлуоресценции не зависит от лигандного окружения исследуемых ионов и их валентного состояния, а интегральная интенсивность флуоресценции пропорциональна числу ионов в пробе. При этом метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) позволяет осуществлять определение концентрации примесей с точностью до миллионных частей по сравнению с основным веществом (матрицей) (ppm). Поэтому метод РФА был выбран в качестве сравнительного по отношению к данным, полученным методом абсорбционной спектроскопии. Так как концентрации примесей вдоль кристаллической були распределены неравномерно, для проведения исследования для каждого образца были использованы части були со стороны «носика» и «шапки» по отношению к вырезанному из були образцу. Далее для каждого образца эти части размалывались до состояния мелкодисперсного порошка и смешивались. Спектры рентгенофлуоресценции регистрировались на спектрофлюориметре Spectroscan Федерального центра коллективного пользования при Казанском федеральном университете. Для количественного определения концентраций примесей в исследуемых образцах были зарегистрированы спектры рентгенофлуоресценции порошкообразных смесей реактивов LiF , YF_3 , LuF_3 , CeF_3 и PrF_3 с известным (с точностью до 0,03 ат. %) содержанием ионов Y, Lu, Pr и Ce (эталонные образцы). С учетом того, что интегральная интенсивность флуоресценции пропорциональна массовому коэффициенту излучающих атомов примеси (отношению массы примеси к общей массе пробы), а также того, что облучаемая рентгеновским излучением площадь для всех образцов была одинаковой и представляла собой прямоугольную область со сторонами 3 и 7 мм, по полученным спектрам были рассчитаны отношения ин-

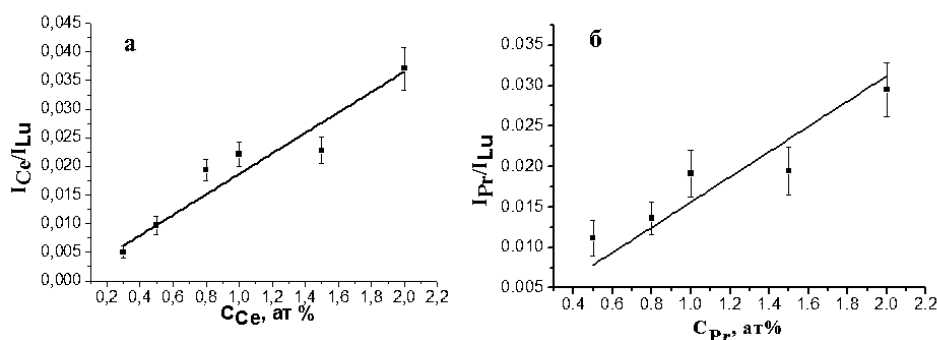


Рис. 3. Нормированные интенсивности линий, принадлежащих ионам Ce^{3+} (а) и Pr^{3+} (б) в спектрах рентгенофлуоресценции образцов, в зависимости от концентрации ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в шихте LiF , YF_3 , PrF_3 , CeF_3

тегральных интенсивностей полос рентгенофлуоресценции ионов Pr и Ce к интегральным интенсивностям полос рентгенофлуоресценции ионов Lu (I_{Pr}/I_{Lu} и I_{Ce}/I_{Lu}) и построены семейства зависимостей этих отношений от концентрации Ce и Pr в шихте (калибровочные кривые). Все зависимости с высокой степенью достоверности описывались линейными функциями (коэффициент корреляции более 0.88). Таким образом, абсолютная концентрация активаторных ионов Pr и Ce в исследуемых кристаллах может определяться расчетным путем из спектров рентгенофлуоресценции с использованием полученных параметров этих линейных регрессий. Калибровочные кривые представлены на рис. 3.

Абсолютная концентрация активаторных ионов празеодима и церия в исследуемых кристаллах состава $LiY_{0.3}Lu_{0.7}F_4 : Ce^{3+}, Pr^{3+}$ определялась из полученных калибровочных зависимостей путем интерполяции значений нормированных интегральных интенсивностей рентгенофлуоресценции порошкообразных образцов, изготовленных из частей були этих кристаллов. Результаты определения концентраций активаторных ионов Pr и Ce в исследуемых кристаллах состава $LiY_{0.3}Lu_{0.7}F_4 : Ce^{3+}, Pr^{3+}$ методом РФА согласуются с данными, полученными методом абсорбционной спектроскопии в пределах погрешности.

3. Определение коэффициента передачи энергии возбуждения от ионов Pr^{3+} к ионам Ce^{3+} в кристаллах $LiY_{0.3}Lu_{0.7}F_4 : Ce^{3+}, Pr^{3+}$

Определение коэффициента безызлучательной передачи энергии от ионов Pr^{3+} к ионам Ce^{3+} осуществлялось путем сравнения характеристических времен затухания люминесценции ионов-доноров (Pr^{3+}) в зависимости от концентрации акцепторных ионов (Ce^{3+}) [4]. В качестве источника излучения накачки образцов был выбран лазер $YAG:Nd$ фирмы Solar LQ529B. Излучение четвертой гармоники лазера с длиной волны 266 нм (длительность импульса 8 нс) направлялось на ВКР-преобразователь на основе водорода H_2 . Излучение второй антистоксовой компоненты преобразователя (длина волны 220 нм) использовалось для возбуждения $4f5d-4f^2$ -люминесценции ионов Pr^{3+} в кристаллах $LiY_{0.3}Lu_{0.7}F_4$. Регистрация кинетики затухания люминесценции ионов Pr^{3+} осуществлялась на длине волны 255 нм при помощи фотоумножителя ФЭУ-87 с характеристическим временем около 6 нс. Кривые спада люминесценции наблюдались с использованием цифрового осциллографа DPO 7354 Tektronix. Типичный вид кинетики $4f5d-4f^2$ -люминесценции ионов Pr^{3+} в кристалле $LiY_{0.3}Lu_{0.7}F_4$, а также временной профиль импульса лазерного возбуждения приведены на рис. 4.

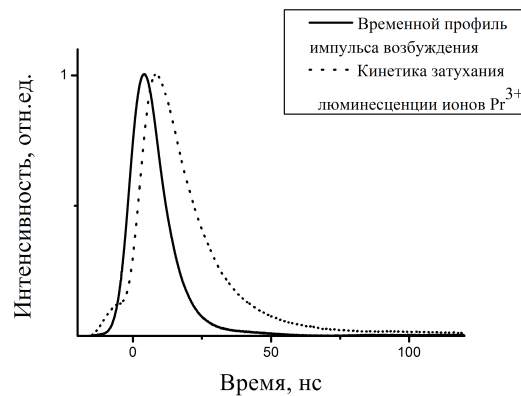


Рис. 4. Характерная кинетика затухания $4f5d-4f^2$ -люминесценции ионов Pr^{3+} в кристалле $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$ и временной профиль импульса возбуждения

Табл. 1

Абсолютные концентрации ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} , люминесцентные времена жизни нижнего $4f5d$ -состояния ионов Pr^{3+} и коэффициенты передачи энергии возбуждения от ионов Pr^{3+} к ионам Ce^{3+} в образцах кристаллов $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$

№ образца	Концентрация ионов Pr^{3+} , ат. %	Концентрация ионов Ce^{3+} , ат. %	$t_{\text{люм}}$, нс	k
1	0.4	0	20	–
2	0.24	0.16	14.6	0.27
3	0.3	0.28	13.9	0.31
4	0.23	0.47	16	0.2

Были исследованы кинетики $4f5d-4f^2$ -люминесценции ионов Pr^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$ без примеси ионов Ce^{3+} и с концентрациями ионов Ce^{3+} , составляющими 0.16, 0.28 и 0.47 ат. %. Расчет параметра передачи энергии от ионов Pr^{3+} к ионам Ce^{3+} K производился по формуле

$$K = 1 - \frac{t_{\text{codoped}}}{t_0}, \quad (2)$$

где t_0 – характеристическое время спада $4f5d-4f^2$ -люминесценции ионов Pr^{3+} в кристалле $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$ без примеси ионов Ce^{3+} , а t_{codoped} – в кристаллах, со-активированных ионами Ce^{3+} . Результаты расчета приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что время жизни $4f5d$ -состояний ионов Pr^{3+} уменьшается с увеличением концентрации ионов Ce^{3+} в кристалле $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$, что свидетельствует о росте коэффициента передачи энергии возбуждения от ионов Pr^{3+} к ионам Ce^{3+} . Максимальный коэффициент передачи получен при исследовании кинетик затухания люминесценции ионов Pr^{3+} в образце № 3 и составляет 31%.

Полученный коэффициент превышает в полтора раза значение аналогичного коэффициента передачи (20%), установленного ранее в работе [1] для кристаллов $\text{LiLuF}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$, что позволяет надеяться на обнаружение оптического усиления в области $5d-4f$ переходов ионов Ce^{3+} при алконверсионной накачке через состояния ионов Pr^{3+} .

Заключение

В работе определены абсолютные концентрации ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$. Показано, что в данном кристалле удается достичь значения совместной концентрации ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} в 0.23 ат. % и 0.47 ат. % соответственно. Установлено, что при повышении концентрации ионов Ce^{3+} происходит снижение концентрации ионов Pr^{3+} в исследованных кристаллах, несмотря на то что концентрация ионов Pr^{3+} в шихте оставалась постоянной ($c = 1$ ат. %). Показано, что при $c_{\text{Ce}} = 0.28$ ат. % и $c_{\text{Pr}} = 0.3$ ат. % коэффициент передачи энергии от ионов Pr^{3+} на состояния 5d-конфигурации ионов Ce^{3+} достигает 31%, что согласно ранее полученным данным [1] позволяет надеяться на обнаружение оптического усиления в области 5d–4f-переходов ионов Ce^{3+} при ступенчатой апконверсионной накачке кристаллов $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ через состояния ионов Pr^{3+} .

Summary

V.G. Gorieva, V.V. Semashko, S.L. Korableva, M.A. Marisov. Energy Transfer in Crystals $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$.

The paper presents the results of an investigation of the excitation energy transfer from Pr^{3+} ions to Ce^{3+} ions. The absolute concentrations of Ce^{3+} and Pr^{3+} ions in crystals $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ are determined, and the coefficient of the excitation energy transfer from Pr^{3+} ions to Ce^{3+} ions is estimated.

Keywords: upconversion, photodynamic processes, luminescence kinetics.

Литература

1. *Nicolas S., Descroix E., Joubert M.F., Guyot Y., Laroche M., Moncorge R., Abdulsabirov R.Y., Naumov A.K., Semashko V.V., Tkachuk A.M., Malinowski* Potentiality of Pr^{3+} - and $\text{Pr}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ -doped crystals for tunable UV upconversion lasers // *Opt. Mater.* – 2003. – V. 22, No 2. – P. 139–146.
2. *Низамутдинов А.С., Семашко В.В., Наумов А.К., Нуртдинова Л.А., Абдулсабиров Р.Ю., Кораблёва С.Л., Ефимов В.Н.* Спектральные характеристики твердых растворов $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$, активированных ионами Ce^{3+} // *Физика твердого тела.* – 2008. – Т. 50, № 9. – С. 1585–1588.
3. *Nikolas S., Descroix E., Guyot Y., Joubert M.-F., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V.* 4f² to 4f5d excited state absorption in Pr^{3+} -doped crystals // *Opt. Mater.* – 2001. – V. 16, No 1–2. – P. 233–242.
4. *Nicolas S., Guyot Y., Semashko V.V., Abdulsabirov R.Yu., Descroix E., Joubert M.F.* Spectroscopie de l'ion Pr^{3+} dans LiLuF_4 // *Proc. ILUM'99 "Phenomenes Luminescents des Materiaux Isolants"*. – Lyon, France, 1999. – P. 111–114.

Поступила в редакцию
02.11.12

Гориева Виктория Геннадьевна – студент Института физики, лаборант НИЛ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *ekorre_v@mail.ru*

Семашко Вадим Владимирович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Vadim.Semashko@kpfu.ru*

Кораблева Стелла Леонидовна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИЛ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

Марисов Михаил Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник НИЛ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Mikhail.Marisov@kpfu.ru*