

УДК 537.9

**ИНДУЦИРОВАННАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ
В ШИРОКОЗОННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ce^{3+}**

*Л.А. Нуртдинова, Я. Гюйо, А.С. Низамутдинов,
В.В. Семашко, А.К. Наумов, С.Л. Кораблева*

Аннотация

Проведены спектроскопические исследования и измерения фотопроводимости, индуцированной ультрафиолетовым излучением накачки, фторидных диэлектрических кристаллов структуры шеелита, активированных ионами Ce^{3+} . Установлено, что переход из возбужденного 5d-состояния иона Ce^{3+} , вероятно, происходит на состояние 6s-конфигурации, а не непосредственно в зону проводимости матрицы-основы, как это считалось ранее.

Ключевые слова: фотопроводимость, межконфигурационные переходы, поглощение из возбужденного состояния.

Введение

Различные фотодинамические процессы, возникающие под действием высокоэнергетичного излучения возбуждения, могут негативным образом сказываться на эффективности активных сред для различных квантово-электронных приборов коротковолновой части видимого, ультрафиолетового (УФ) и вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) диапазонов спектра, а в некоторых случаях исключить и саму возможность получения вынужденного излучения в этих диапазонах спектра [1]. Потребность в создании новых лазеров УФ- и ВУФ-диапазонов спектра стимулирует изучение таких процессов с целью нахождения возможностей их нейтрализации или путей управления ими.

Фотодинамические процессы, среди которых образование центров окраски электронного и дырочного типа (соляризация активной среды), фоторефрактивный эффект и внутренний фотоэффект (фотопроводимость) и другие, характеризуются тем, что они обусловлены не только внутрицентровыми переходами, но и переходами, в которые вовлечены состояния матрицы-основы. Методы традиционной спектроскопии позволяют установить лишь относительное расположение энергетических состояний активаторного иона друг относительно друга, так как имеют дело с внутрицентровыми переходами. Таким образом, для учета всей совокупности оптических свойств материалов и оценки их перспективности в качестве активных сред лазеров возникает необходимость нахождения альтернативных методов исследования системы «активный ион – кристаллическая матрица», позволяющих построить полную схему энергетических состояний активаторных ионов относительно энергетических зон кристалла. Одним из таких методов исследования является заимствованный из физики полупроводников метод измерения фотопроводимости диэлектрических активированных кристаллов, индуцированной УФ-излучением возбуждения.

1. Цели и объекты исследования

Целью настоящего исследования является определение ряда важнейших параметров активных сред, таких, как сечения поглощения из возбужденных состояний или сечения ионизации активаторных ионов, а также решение фундаментальной задачи спектроскопии – построение полной схемы энергетических состояний примесных ионов относительно зонной структуры кристалла в зависимости от катионного состава матрицы-основы. В работе приводятся данные экспериментальных исследований индуцированной фотопроводимости в широкозонных диэлектрических кристаллах LiMeF_4 ($\text{Me} = \text{Y}, \text{Lu}$), активированных ионами трехвалентного церия.

Кристаллы структуры шеелита LiYF_4 и LiLuF_4 , активированные ионами Ce^{3+} , являются хорошо известными активными средами УФ-лазеров [2, 3]. Однако известно, что под действием излучения накачки в этих активных средах индуцируются различные фотодинамические процессы: поглощение из возбужденных состояний ионов трехвалентного церия, его ионизация и восстановление, образование и деструкция центров окраски и др. Такие процессы сопровождаются генерацией свободных носителей заряда в зоне проводимости и валентной зоне кристалла. Исследование индуцированной фотопроводимости позволяет оценивать значения сечения поглощения из возбужденных состояний или сечения ионизации и их спектральные зависимости. Кроме того, в совокупности с данными традиционной спектроскопии в УФ- и ВУФ-диапазоне такие исследования могут позволить оценить положение энергетических состояний активаторных ионов относительно энергетических зон матрицы-основы.

Нами исследовались образцы кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (концентрация Ce^{3+} 0.1 ат.%), выращенные в лаборатории роста кристаллов НИЛ МРС и КЭ Казанского государственного университета методом Бриджмена – Стокбаргера.

2. Методы исследования

В рамках настоящего исследования применялись две методики регистрации фотопроводимости: традиционная (техника измерения с накладными электродами), заимствованная из физики полупроводников [4], а также недавно предложенная микроволновая методика [5], подобная применяемой в ЭПР-спектроскопии.

Для проведения измерений фотопроводимости с использованием традиционной методики была создана измерительная ячейка (рис. 1, а). Ячейка состоит из пары сетчатых электродов, между которыми зажимается исследуемый образец, облучаемый УФ-импульсным лазерным излучением, источника высокого напряжения, с помощью которого в образце создается электрическое поле напряженностью ~ 10 кВ/см, и широкополосного усилителя. В качестве источника излучения использовался перестраиваемый лазер на $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ марки LT2112 производства фирмы JV LOTIS ТП. Измеряемой величиной в эксперименте являлся фототок, возникающий в образце в результате двухфотонного поглощения УФ-излучения возбуждения. Сигнал фототока уверенно регистрировался и представлял собой импульс с амплитудой $\sim 10^{-8}$ А и длительностью порядка 100 мс. Задний фронт импульса фототока был затянут в результате интегрирования на RC-цепи, образованной входным сопротивлением усилителя и паразитными емкостями измерительной ячейки.

При использовании микроволновой методики (рис. 1, б) образец помещается в цилиндрический резонатор, облучаемый микроволновым излучением с частотой $35.5 \text{ ГГц} \pm 200 \text{ МГц}$ и максимальной мощностью 50 мВт. Подстройкой параметров резонатора мы добивались минимального уровня микроволновой мощности, отраженной от резонатора с образцом.

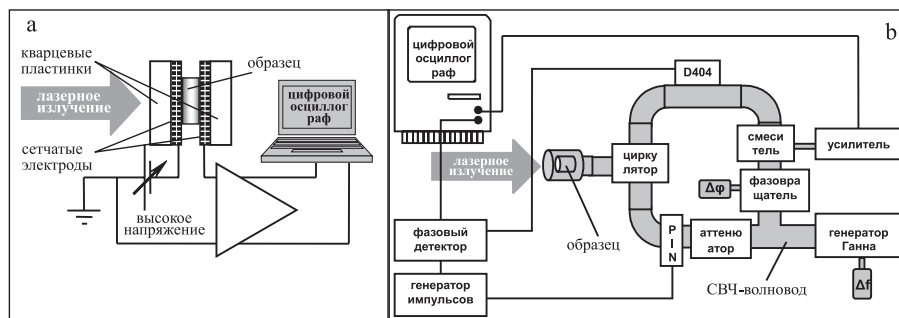


Рис. 1. Схема измерительной ячейки на основе традиционной методики измерения фотопроводимости (а), схема микроволновой установки по измерению фотопроводимости (b)

При облучении образца УФ-лазерными импульсами в зоне проводимости диэлектрика появляются свободные электроны, следовательно, изменяются компоненты комплексной диэлектрической проницаемости исследуемой среды, что вызывает изменение резонансной частоты и добротности резонатора. В результате уровень отраженной от резонатора с образцом мощности возрастает, и это изменение регистрируется. Данная методика позволяет исследовать кинетики фототока с временным разрешением около 10 нс. Однако величина сигнала отраженной мощности в исследуемых кристаллах была чрезвычайно мала и с трудом поддавалась регистрации.

Кроме того, оптические свойства образцов, связанные с переходами из основного состояния 4f-конфигурации на состояния возбужденных конфигураций иона церия, исследовались методами традиционной спектроскопии в области длин волн 120–320 нм.

3. Полученные результаты

Спектры поглощения кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ в УФ- и ВУФ-области спектра (рис. 2, 3) показали, что наряду с широко известными полосами 4f–5d поглощения иона Ce^{3+} в области 180–300 нм, в области 140 нм обнаруживается ранее неизвестная полоса поглощения, обусловленная, по-видимому, переходом из основного $^2F_{5/2}$ на возбужденное $^1S_{1/2}$ -состояние 6s-конфигурации. Резкое увеличение коэффициента поглощения в области 118 нм, вероятно, обусловлено фундаментальным поглощением кристаллической матрицы.

В результате измерений фотопроводимости при помощи обеих методик получены следующие спектральные зависимости: спектр фотопроводимости кристалла $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (рис. 3, а), полученный с использованием микроволновой методики, спектр сечения ионизации кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (рис. 3, b), рассчитанный из энергетических зависимостей фототока, полученных при помощи традиционной методики.

Фотопроводимость образцов, обусловленная двухфотонным поглощением УФ-излучения, наблюдается в области длин волн короче 300 нм, и ее спектр представляет собой широкую полосу с максимумом на длине волны 260 нм. Такая спектральная зависимость свидетельствует о том, что, фактически, переход с возбужденного 5d-состояния происходит на состояние $^1S_{1/2}$ 6s-конфигурации, а не непосредственно в континуум, соответствующий зоне проводимости матрицы (рис. 4). Само же $^1S_{1/2}$ состояние 6s-конфигурации оказывается локализованным внутри зоны проводимости кристаллической матрицы.

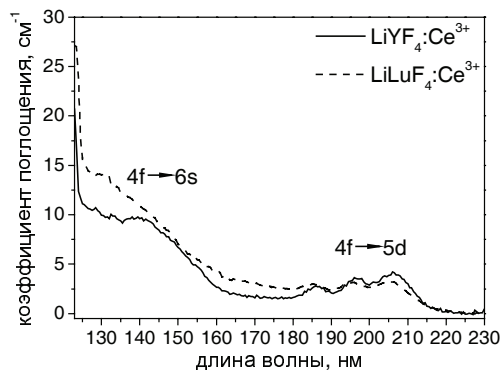


Рис. 2. Спектр поглощения кристаллов LiYF_4 и LiLuF_4 , активированных Ce^{3+} , в ВУФ-области спектра

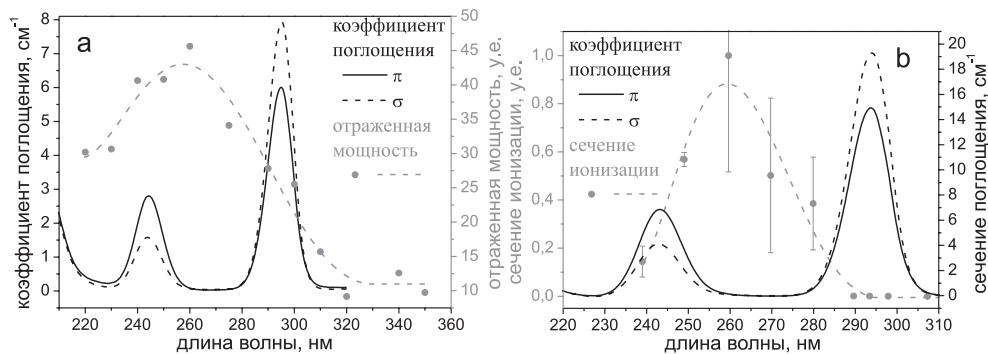


Рис. 3. Спектры поглощения в поляризованном свете и спектр фотопроводимости кристалла $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ (a), спектры поглощения в поляризованном свете и спектр сечения ионизации Ce^{3+} в кристалле LiYF_4 (b)

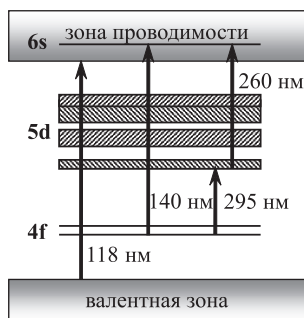


Рис. 4. Схема энергетических состояний иона Ce^{3+} в кристаллах LiYF_4 и LiLuF_4

Полученные результаты хорошо согласуются и органически дополняют результатами других исследований [6, 7].

Мы считаем своим приятным долгом поблагодарить за финансовую поддержку Российский Фонд Фундаментальных Исследований (проект № 06-02-16849), а также фонд CNRS и администрацию лаборатории Physico-Chimie des Materiaux

Luminescents университета Claude Bernard Lyon 1 за предоставленную возможность для проведения исследований на территории Франции. Мы хотим также выразить свою признательность Р.Ю. Абдулсабирову, М.А. Марисову и Е.Ю. Гордееву за содействие в выращивании кристаллов для исследований.

Summary

L.A. Nurtdinova, A.S. Nizamutdinov, Y. Guyot, V.V. Semashko, S.L. Korableva, A.K. Naumov. Induced Photoconductivity in Ce³⁺-doped Wide-Band Gap Dielectric Crystals.

Spectral studies and measurements of photoconductivity induced by UV pumping radiation in sheelite-type Ce³⁺-activated fluoride dielectric crystals were carried out. The transition from excited 5d-states of Ce³⁺ ions most probably is performed to 6s-configuration states, and not to conduction band of the host, as it was stated before.

Key words: photoconductivity, interconfigurational transitions, excited-state absorption.

Литература

1. *Семашко В.В.* Проблемы поиска новых твердотельных активных сред ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов спектра: роль фотодинамических процессов // ФТТ. – 2005. – Т. 47, Вып. 5. – С. 1450–1454.
2. *Ehrlich D.J., Moulton P.F., Osgood R.M.* Ultraviolet solid-state Ce:YLF laser at 325 nm // Opt. Lett. – 1979. – V. 4, No 6. – P. 184–186.
3. *Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L.* A New Active Medium for a Tunable Solid-State UV Laser with an Excimer Pump // Laser Phys. – 1994. – V. 4, No 3. – P. 480–484.
4. *Happek U., Basun S.A., Choia J., Krebsa J.K., Raukas M.* Electron transfer processes in rare earth doped insulators // J. Alloys and Comp. – 2000. – V. 303–304. – P. 198–206.
5. *Joubert M.-F., Kazanskii S.A., Guyot Y., Gacon J.-C., Rivoire J.-Y., Pedrini C.* A new microwave resonant technique for studying rare earth photoionization thresholds in dielectric crystals under laser irradiation // Opt. Mater. – 2003. – V. 24. – P. 137–141.
6. *Низамутдинов А.С., Марисов М.А., Семашко В.В., Наумов А.К., Абдулсабиров Р.Ю., Коралева С.Л.* Спектрально-кинетические характеристики ионов Ce³⁺ в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита // ФТТ. – 2005. – Т. 47, Вып. 8. – С. 1406–1408.
7. *Nizamutdinov A.S., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Yu., Polivin A.N., Marisov M.A.* Optical and gain properties of series of crystals LiF–YF₃–LuF₃ doped with Ce³⁺ and Yb³⁺ ions // J. Lum. – 2007. – V. 127, No 1. – P. 71–75.

Поступила в редакцию
12.02.08

Нуртдинова Лариса Альвертовна – аспирант Казанского государственного университета, инженер НИЛ МРС и КЭ Казанского государственного университета.

E-mail: nurlari@yandex.ru

Низамутдинов Алексей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского государственного университета.

Семашко Вадим Владимирович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского государственного университета.

E-mail: vadim.semashko@ksu.ru

Гюйо Яник (Guyot Yannick) – доктор философии, исследователь лаборатории «Физическая химия люминесцентных материалов» Университета Лион-1 им. Клода Бернара.

Наумов Александр Кондратьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского государственного университета.

Кораблева Стелла Леонидовна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского государственного университета.