

УДК 538.958

## ОПТИЧЕСКОЕ УСИЛЕНИЕ И ФОТОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CaF}_2$ И $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ ЦЕРИЯ И ИТТЕРБИЯ

*С.А. Кирьшева, А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко,  
А.К. Наумов, С.Л. Кораблева*

### Аннотация

Приведены результаты исследований индуцированных ультрафиолетовым излучением накачки фотодинамических процессов в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Оценены значения сечения поглощения из возбужденного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и вероятности рекомбинации свободных носителей заряда в этих кристаллах. Впервые обнаружено оптическое усиление в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$  и приведены его спектральные характеристики.

**Ключевые слова:** 4f–5d-межконфигурационные переходы, поглощение из возбужденного состояния, фотодинамические процессы, центры окраски, оптическое усиление.

### Введение

Оптические технологии в настоящее время испытывают необходимость в простых и недорогих квантовых генераторах, излучающих в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, что актуализирует задачу расширения и совершенствование элементной базы квантовой электроники этого диапазона. В свою очередь, прогресс в данном направлении связывается с успехами в области изучения фотодинамических процессов (ФДП) в твердотельных УФ-активных средах и повышения их фотохимической устойчивости по отношению к излучению накачки. Так, на кристалле  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ , активированном ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , ранее была получена лазерная генерация, однако было обнаружено, что оптические характеристики этой активной среды деградируют по истечении нескольких актов накачки [1]. Попытки зарегистрировать оптическое усиление в УФ-области спектра на 5d–4f-переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  или получить лазерную генерацию на кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  не увенчались успехом [2, 3]. В обоих случаях причиной отсутствия или прекращения лазерной генерации в процессе работы являлось образование центров окраски (ЦО) в исследуемых средах под действием излучения накачки. В то же время ранее было показано, что за счет дополнительной соактивации церийсодержащих кристаллов ионами  $\text{Yb}^{3+}$  удастся понизить концентрацию индуцированных излучением накачки ЦО и существенно улучшить лазерные характеристики активной среды на основе кристалла  $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$  [4].

Целью настоящей работы явилось исследование ФДП в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  (KYF), активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Были исследованы нелинейные эффекты поглощения излучения накачки в этих кристаллах, а также характеристики оптического усиления в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$  в области 5d–4f-переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

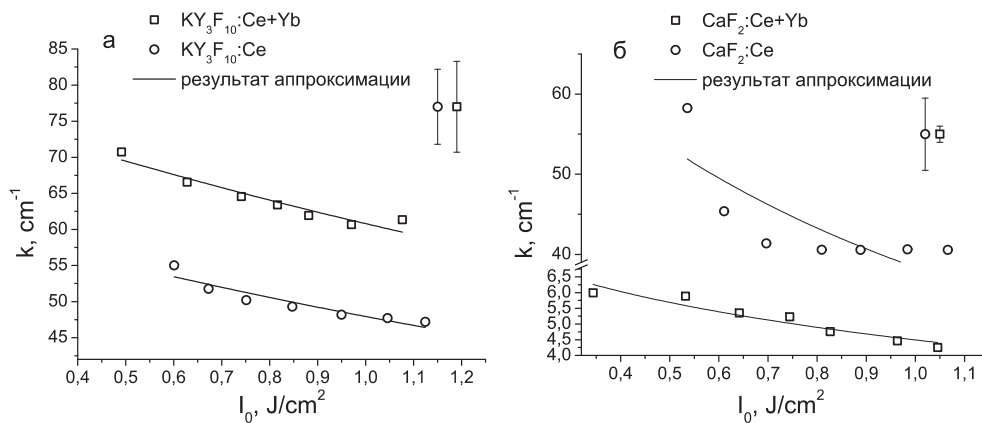


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения от интенсивности падающего излучения

## 1. Техника эксперимента

Исследования динамики оптического усиления/поглощения возбужденных кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  и  $\text{KYF}:\text{Ce}$  в области  $4f-5d$ -переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  осуществлялись «pump-probe» методом с использованием импульсных лазерных источников излучения накачки и зондирования. Особенности экспериментальной установки и используемых методик описаны в [1]. Для создания активной среды в образцах использовалось излучение с длиной волны 300 нм, получаемое путем ВКР-преобразования в газообразном водороде излучения четвертой гармоники лазера на  $\text{YAG}:\text{Nd}$ . В экспериментах исследовались зависимости коэффициента поглощения на длине волны 300 нм от плотности энергии излучения возбуждения, а также спектральные характеристики оптического усиления в области  $5d-4f$ -люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . В первом случае плотность энергии излучения изменялась в диапазоне от 0.3 Дж/см<sup>2</sup> до 1.1 Дж/см<sup>2</sup>, а во втором случае плотности энергии накачки и зондирующего излучения фиксировались на уровнях 0.8 Дж/см<sup>2</sup> и 0.7 мДж/см<sup>2</sup> соответственно. При этом длина волны зондирующего излучения сканировалась в диапазоне 305–309 нм.

## 2. Экспериментальные результаты

В экспериментах использовались кристаллы  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  ( $C_{\text{Ce}}^{\text{init}} = 1$  ат. %),  $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{Yb}$  ( $C_{\text{Ce}}^{\text{init}} = 1$  ат. %,  $C_{\text{Yb}}^{\text{init}} = 0.5$  ат. % и  $C_{\text{Ce}}^{\text{init}} = 0.5$  ат. %,  $C_{\text{Yb}}^{\text{init}} = 2$  ат. %),  $\text{KYF}:\text{Ce}$  ( $C^{\text{init}} = 1$  ат. %) и  $\text{KYF}:\text{Ce}+\text{Yb}$  ( $C_{\text{Ce}}^{\text{init}} = 1$  ат. %,  $C_{\text{Yb}}^{\text{init}} = 1$  ат. %), выращенные в НИЛ радиоспектроскопии и квантовой электроники Казанского университета. На рис. 1 представлены типичные зависимости коэффициента поглощения в области  $4f-5d$ -переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  от плотности энергии падающего излучения накачки с  $\lambda = 300$  нм для этих кристаллов.

Интерпретация полученных экспериментальных данных осуществлялась с использованием модели индуцированных излучением накачки ФДП [6], которая в упрощенном виде представлена на рис. 2.

На рис. 2 основное состояние иона  $\text{Ce}^{3+}$  обозначено цифрой 1, первое возбужденное состояние – цифрой 2, цифрой 3 – состояние, с которого наблюдаются излучательные переходы (люминесценция) и переходы 3–4, обусловленные поглощением излучения накачки, состояние 4 согласно [6] локализовано в зоне проводимости матрицы. Поскольку наблюдаются переходы на состояния, локализованные в зоне проводимости, их результатом является появление свободных носителей заряда,

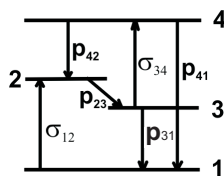


Рис. 2. Модель фотодинамических процессов

которые либо рекомбинируют на примесных центрах, передавая им энергию возбуждения, либо захватываются дефектами кристаллической решетки, образуя ЦО. Существенным является то, что коэффициент поглощения ЦО в исследуемых кристаллах в области 300 нм оказывается значительно меньше, чем коэффициент поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Поэтому, не нарушая общности модели, можно объединить состояния зоны проводимости и дефектов кристаллической решетки в одно состояние – состояние 4 на рис. 2. При этом вероятность перехода  $p_{42}$  будет представлять собой комбинацию вероятностей захвата носителя заряда дефектом, термического разрушения центра окраски и рекомбинации на ионах  $\text{Ce}^{3+}$ , в результате чего последние оказываются в возбужденном состоянии. В модели также учтен переход 4–1, который соответствует каналу рекомбинации свободных носителей заряда не приводящей к возбуждению ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Остальные параметры переходов, обозначенные на рисунке, имеют следующий физический смысл:  $\sigma_{ij}$  – сечение вынужденных переходов на частоте излучения накачки между состояниями  $i$  и  $j$ ,  $p_{23}$  – вероятность безызлучательного перехода между возбужденными состояниями 2 и 3 и  $p_{31}$  – вероятность спонтанного перехода между возбужденным 3 и основным 1 состояниями ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Данная модель может быть описана системой дифференциальных уравнений для населенностей соответствующих состояний:

$$\frac{dn_1}{dt} = -u n_1 \sigma_{12} + n_4 p_{41} + n_3 \frac{1}{\tau}, \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = u n_1 \sigma_{12} + p_{42} n_4 - p_{23} n_2, \quad (2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -\frac{1}{\tau} n_3 + p_{42} n_4 - u \sigma_{34} n_3, \quad (3)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = -p_{42} n_4 + p_{41} n_4 + u \sigma_{34} n_3. \quad (4)$$

где  $n_i$  – населенности соответствующих состояний ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\tau$  – время жизни возбужденного состояния,  $u$  – плотность потока фотонов излучения накачки. Решением системы (1)–(4) являлись временные зависимости населенностей на состояниях иона  $\text{Ce}^{3+}$ , что позволило оценить количество поглощенных в образцах фотонов излучения накачки. При этом искомые параметры – сечение поглощения из возбужденного состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sigma_{34}$ ) и вероятности рекомбинации свободных носителей заряда  $p_{42}$  и  $p_{41}$  – варьировались с тем, чтобы обеспечить минимальную невязку между экспериментально полученными и рассчитанными значениями коэффициента поглощения. Результат моделирования представлен на рис. 2, а соответствующие параметры ФДП – в табл. 1.

По результатам расчета сечения поглощения из возбужденного состояния ( $\sigma_{34}$ ) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{K}_2\text{F}_{10}$  и  $\text{CaF}_2$  имеют тот же порядок величины, что и сечения переходов поглощения из основного состояния ( $\sigma_{12}$ ). Это объясняет достаточно низкую фотохимическую устойчивость кристаллов  $\text{K}_2\text{F}_{10}:\text{Ce}$  и  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$

Табл. 1

Значения сечения поглощения из возбужденного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sigma_{34}$ ), а также вероятности рекомбинации свободных носителей заряда с передачей возбуждения иону  $\text{Ce}^{3+}$  ( $p_{42}$ ) и не приводящей к возбуждению ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $p_{41}$ )

Кристалл	$\sigma_{34}, \times 10^{-18} \text{ см}^2$	$p_{42}, \text{ с}^{-1}$	$p_{41}, \text{ с}^{-1}$
$\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}$	$1.0 \pm 0.3$	$(6.7 \pm 3.1) \cdot 10^9$	$(2.3 \pm 1.2) \cdot 10^5$
$\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}+\text{Yb}$			$(1.2 \pm 2.2) \cdot 10^{16}$
$\text{CaF}_2:\text{Ce}$	$8.6 \pm 3.8$	$(2.7 \pm 3.2) \cdot 10^9$	$(9.1 \pm 5.2) \cdot 10^6$
$\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{Yb}$			$(3.4 \pm 2.2) \cdot 10^{16}$

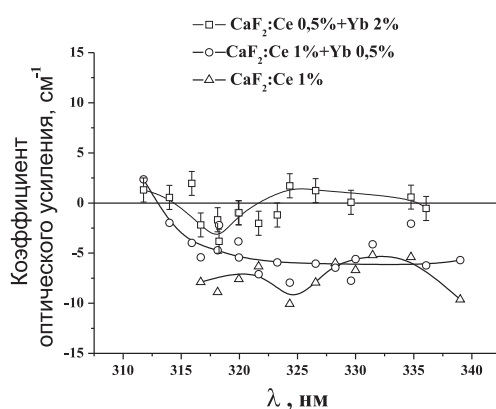


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента оптического усиления для кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0.5 ат. %) +  $\text{Yb}^{3+}$  (2 ат. %) (квадратики),  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (1 ат. %) +  $\text{Yb}^{3+}$  (0.5 ат. %) (кружочки),  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (1 ат. %) (треугольники)

по отношению к УФ-излучению накачки. Эти же расчеты показывают, что в кристаллах, активированных только ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , рекомбинация индуцированного излучением накачки свободных носителей заряда в основном осуществляется по механизму с передачей возбуждения активаторным ионам ( $p_{42} \ll p_{41}$ ). Важным результатом является то, что при соактивации кристаллов ионами  $\text{Yb}^{3+}$  почти на 10 порядков величины увеличивается вероятность рекомбинации свободных носителей заряда, что свидетельствует о появлении нового дополнительного канала рекомбинации, способного конкурировать с захватом свободных носителей заряда ловушками. Данное обстоятельство и обуславливает эффект подавления процесса образования центров окраски и уменьшения полного коэффициента потерь в области излучательных  $5d-4f$ -переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в этих кристаллах.

На рис. 3 представлены зарегистрированные спектральные характеристики коэффициента усиления для кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{Yb}$ .

Из полученной зависимости видно, что для кристалла с концентрацией ионов  $\text{Yb}^{3+}$   $C^{\text{init}} = 2$  ат. % наблюдается усиление в диапазоне 325–335 нм, а для кристалла, не содержащего ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , вместо усиления наблюдается поглощение зондирующего излучения. На основе полученных спектральных зависимостей были рассчитаны спектры поглощения центров окраски в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{Yb}$ . Для этого по формуле Фюхтбауэра–Ладенбурга из спектров люминесценции кристаллов была рассчитана спектральная зависимость сечения стимулированного излучения в области  $5d-4f$ -переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а затем определен спектр усиления, какой имели бы исследуемые образцы при тех же условиях возбуждения, что

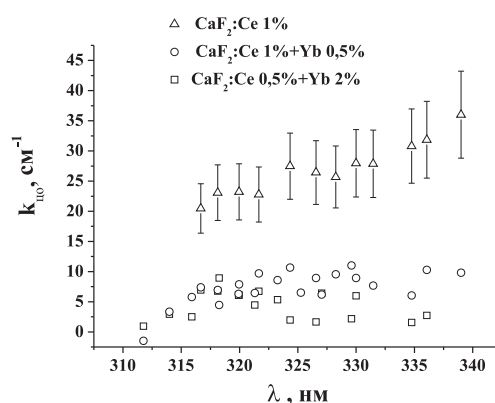


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения долгоживущих центров окраски для кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0,5 ат. %) +  $\text{Yb}^{3+}$  (2 ат. %) (квадратики),  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (1 % ат.) +  $\text{Yb}^{3+}$  (0,5 ат. %) (кружочки),  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (1 ат. %) (треугольники)

и при проведении «pump-probe» экспериментов. Представленные на рис. 4 спектральные зависимости коэффициента поглощения ЦО являются разностью рассчитанного коэффициента усиления и зарегистрированного экспериментально.

Полученные зависимости представляют собой коротковолновую часть широкой полосы поглощения долгоживущих центров окраски в соответствии с работами [3, 4]. Из рис. 4 видно, что коэффициент поглощения центров окраски уменьшается с увеличением концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле.

### Заключение

В результате работы с точностью 30% были оценены значения сечения поглощения из возбужденного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{K}_2\text{F}_{10}$ . Эти сечения по порядку величины оказываются близкими к значениям сечений поглощения из основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Такая высокая вероятность процесса поглощения из возбужденного состояния обуславливает низкую фотохимическую устойчивость кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{K}_2\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$  по отношению к УФ-излучению накачки. Показано, что в кристаллах, активированных только ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , рекомбинация индуцированных излучением накачки свободных носителей заряда в основном осуществляется по механизму с передачей возбуждения активаторным ионам. При соактивации кристаллов ионами  $\text{Yb}^{3+}$  вероятность рекомбинации свободных носителей заряда увеличивается и появляется новый высокоэффективный канал рекомбинации, способный конкурировать с захватом свободных носителей заряда ловушками.

Впервые зарегистрированы спектры оптического усиления в области 5d-4f-переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ce}+\text{Yb}$ . Показано, что путем соактивации ионами  $\text{Yb}^{3+}$  исследованные кристаллы становятся перспективными активными средами УФ-диапазона с широкой полосой усиления.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-5289.2010.2 и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П989 и № 02.740.11.0428).

### Summary

*S.A. Kirysheva, A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva.* Optical Amplification and Photodynamic Processes in  $\text{CaF}_2$  and  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  Crystals Doped with Trivalent Cerium and Ytterbium.

UV-pump-induced photodynamic processes investigation in  $\text{CaF}_2$  and  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  crystals doped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  is reported. Excited-state absorption cross section values for  $\text{Ce}^{3+}$  ions and recombination transition rates of free carriers in those crystals have been evaluated. For the first time optical amplification in  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$  crystal has been observed. Its spectral characteristics are reported.

**Key words:** 4f–5d interconfigurational transitions, excited-state absorption, photodynamic processes, color centers, optical amplification.

### Литература

1. *Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Nizamutdinov A.S., Marisov M.A., Naumov A.K., Semashko V.V.* Laser related spectroscopy of  $\text{KY}_{3-x}\text{Yb}_x\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+}$  crystals // Proc. SPIE. – 2006 – V. 6054 – P. 172–179.
2. *Pogashnik D.J., Hamilton D.S.* Excited state absorption of  $\text{Ce}^{3+}$  ions in  $\text{Ce}^{3+}:\text{CaF}_2$  // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 36, No 16. – P. 8251–8257.
3. *Hamilton D.S.* Trivalent cerium doped crystals as tunable system. Two bad apples // Tunable solid state lasers / Eds. P. Hammerling, A.B. Budger, A. Pinto. – Berlin: Springer, 1985. – P. 80–90.
4. *Semashko V.V., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Naumov A.K., Korableva S.L., Misra P., Haridas C.* Laser properties of the excimer-pumped photochemically stabilized  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiLuF}_4$  tunable UV active material // Proc. Int. Conf. on LASERS 2000 (Albuquerque, NM, Dec. 4–8, 2000). – McLean, VA: STS Press, 2001. – P. 675–678.
5. *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  $\text{LiF-YF}_3\text{-LuF}_3$  doped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions // J. Luminescence. – 2007. – V. 127, No 1. – P. 71–75.
6. *Низамутдинов А.С., Семашко В.В., Наумов А.К., Абдулсабиров Р.Ю., Кораблева С.Л., Марисов М.А.* Исследование фотодинамических процессов в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  // Физ. тверд. тела. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 1403–1405.

Поступила в редакцию  
14.12.09

**Кирьшева Софья Александровна** – студент физического факультета, лаборант НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Низамутдинов Алексей Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [anizamutdinov@mail.ru](mailto:anizamutdinov@mail.ru)

**Семашко Вадим Владимирович** – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Наумов Александр Кондратьевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Коралева Стелла Леонидовна** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.