

УДК 538.958

**НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ
ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ
И ФОТОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В КРИСТАЛЛАХ LiLuF_4 И LiYF_4 ,
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ce^{3+}**

*В.В. Павлов, М.А. Марисов, В.В. Семашко, А.К. Наумов,
С.Л. Кораблева, А.С. Низамутдинов*

Аннотация

Предложена новая методика регистрации спектров ступенчатой (через возбужденное состояние) ионизации примесных ионов в кристаллах, основанная на анализе зависимости кинетики люминесценции образцов от длины волны излучения возбуждения. Приведены результаты исследования кинетики 5d-4f-люминесценции ионов Ce^{3+} в кристаллах двойных фторидах со структурой шеелита. Определены спектральные зависимости сечения поглощения из возбужденных 5d-состояний ионов Ce^{3+} в кристаллах LiMeF_4 ($\text{Me} = \text{Y}, \text{Lu}$), сечения ионизации индуцируемых излучением возбуждения центров окраски, а также значения сечений рекомбинации и захвата свободных носителей заряда дефектами кристаллической решетки.

Ключевые слова: поглощение из возбужденных состояний, фотоионизация примесных ионов, поляризация, рекомбинация, кинетика люминесценции.

Введение

Когерентное излучение ультрафиолетового (УФ) и вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) диапазонов представляет большой интерес с точки зрения его применения в бурно развивающихся перспективных технологиях. Поиск твердотельных активных сред для УФ- и ВУФ-лазеров показал, что наиболее технически просто реализуемый путь получения перестраиваемого по частоте УФ-лазерного излучения заключается в использовании в качестве рабочих лазерных переходов разрешенных по четности $4f^{n-1}5d-4f^n$ ($5d-4f$) межконфигурационных переходов трехвалентных ионов лантаноидов, внедренных в широкозонные диэлектрические кристаллы [1]. Однако большинство твердотельных материалов, в том числе и активных сред, испытывает деградацию своих оптических и лазерных свойств в процессе эксплуатации вследствие индуцированных в них фотодинамических эффектов, обусловленных высокой энергией квантов используемых излучений. Основной причиной деградации является ступенчатое поглощение двух фотонов излучения накачки активаторными ионами в кристаллах, приводящее к изменению валентности этих ионов и образованию центров окраски (ЦО). Исследование характеристик индуцированных интенсивным излучением фотодинамических процессов (ФДП) в активированных кристаллах является актуальной задачей, поскольку позволяет определить методы и необходимые условия для устранения вредного влияния ФДП и в итоге создавать эффективные твердотельные активные среды УФ- и ВУФ-диапазонов.

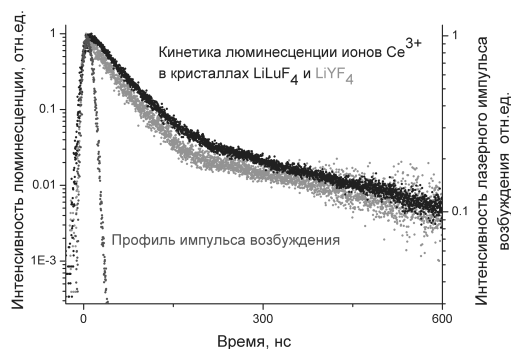


Рис. 1. Типичные кривые кинетики люминесценции кристаллов $\text{LLF}:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LYF}:\text{Ce}^{3+}$ при возбуждении излучением на длине волны 265 нм и при плотности энергии возбуждения 0.6 Дж/см^2 , а также временной профиль импульса возбуждения

1. Цели и объекты исследования

Целью настоящей работы является разработка новой методики исследования спектров поглощения из возбужденных $5d$ -состояний ионов Ce^{3+} в кристаллах, основанной на анализе кинетики $5d$ – $4f$ -люминесценции. Необходимость разработки такой методики продиктована экспериментальными трудностями наблюдения спектров наведенного поглощения в области полос поглощения из основного состояния примесных ионов или в области полосы фундаментального поглощения матрицы-основы [2].

В качестве объектов исследования использовались кристаллы LiLuF_4 (LLF) и LiYF_4 (LYF), активированные ионами Ce^{3+} (концентрация 0.5 ат. % в исходных компонентах шихты). В настоящее время эти кристаллы являются одними из наиболее эффективных активных сред для лазеров УФ-диапазона. Кристаллы для проведения исследований были выращены в НИЛ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Казанского университета.

2. Техника эксперимента

При регистрации кинетики люминесценции в качестве источника возбуждения люминесценции использовалась третья гармоника перестраиваемого лазера ($\lambda = 230$ – 340 нм) на кристалле $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, который накачивался второй гармоникой ($\lambda = 532 \text{ нм}$) лазера $\text{YAG}:\text{Nd}$. Длительность импульса возбуждающего излучения в зависимости от длины волны генерации составляла от 15 до 20 нс. Регистрация кинетики осуществлялась при комнатной температуре. Длина волны излучения возбуждения варьировалась в диапазоне от 240 до 295 (290) нм с шагом 5 нм. Возбуждение образца осуществлялось σ -поляризованным излучением. Плотность энергии возбуждения составляла 0.6 Дж/см^2 .

Длина волны наблюдения люминесценции соответствовала длинноволновому пику спектра люминесценции ионов Ce^{3+} в кристаллах LLF и LYF ($\lambda = 325 \text{ нм}$). Регистрация производилась цифровым осциллографом Bordo-423 с полосой пропускания 200 МГц и с возможностью использования режима эквивалентных выборок. Эквивалентная частота дискретизации составляла 5 ГГц.

Типичные кривые кинетики $5d$ – $4f$ -люминесценции ионов Ce^{3+} в кристаллах LLF и LYF, зарегистрированные при возбуждении на длине волны 265 нм и температуре образца, равной 300 К, приведены на рис. 1. На этом же рисунке приведен

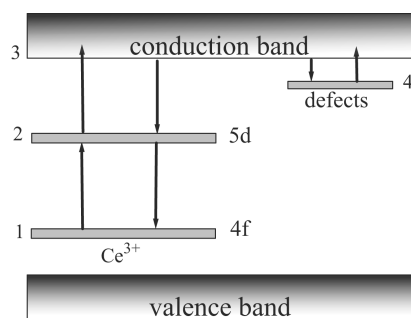


Рис. 2. Упрощенная модель ионизации ионов Ce^{3+} в кристаллах LLF и LYF, приводящая к образованию центров окраски и восстановлению активаторных ионов

временной профиль импульса возбуждения.

3. Результаты и их обсуждение

Для определения спектральной зависимости сечения поглощения из возбужденного состояния (ПВС) и сечения ионизации ЦО производилось моделирование кинетики 5d–4f-люминесценции ионов Ce^{3+} в исследуемых образцах, зарегистрированных при возбуждении на разных длинах волн. Модель, в которой можно учесть влияние фотодинамических процессов на кинетику люминесценции активаторных ионов в кристаллах, представлена на рис. 2.

Она описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{dn_1}{dt} = -U(t)\sigma_{12}(\lambda)n_1 + \frac{1}{\tau_{21}}n_2; \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = U(t)\sigma_{12}(\lambda)n_1 - [U(t)\sigma_{23}(\lambda) + \frac{1}{\tau_{21}}]n_2 + \sigma_{\text{rec}}u(n_3 + n_4)n_3; \quad (2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = U(t)\sigma_{23}(\lambda)n_2 - u[\sigma_{\text{rec}}(n_3 + n_4) + \sigma_{\text{trap}}(n_c - n_4)]n_3 + wn_4 + U(t)\sigma_{\text{cc}}(\lambda)n_4; \quad (3)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = N, \quad (4)$$

где $U(t)$ – плотность потока фотонов излучения накачки; σ_{12} – сечение поглощения с основного состояния; σ_{23} – сечение поглощения с возбужденного состояния (ионизации примесных центров); σ_{trap} – сечение захвата дефектами решетки свободных носителей заряда; σ_{rec} – сечение рекомбинации; σ_{cc} – сечение ионизации центров окраски; w – вероятность высвобождения носителей заряда с ловушечных состояний; u – скорость свободных носителей заряда в зоне проводимости; n_i – концентрация частиц на i -м уровне; n_c – концентрация дефектов; N – концентрация ионов Ce^{3+} в образце.

Решением системы кинетических уравнений (1)–(4) и вариацией входящих в нее параметров можно добиться наилучшего согласия между смоделированной и экспериментально зарегистрированной кинетикой люминесценции. Решение кинетических уравнений производилось численным методом Рунге–Кутты четвертого порядка. В качестве начальных условий принималось отсутствие населенностей на возбужденных состояниях активаторного иона до момента воздействия на образец излучения возбуждения. При этом населенность на основном состоянии ионов церия в начальный момент времени считалась равной концентрации ионов Ce^{3+} в образце.

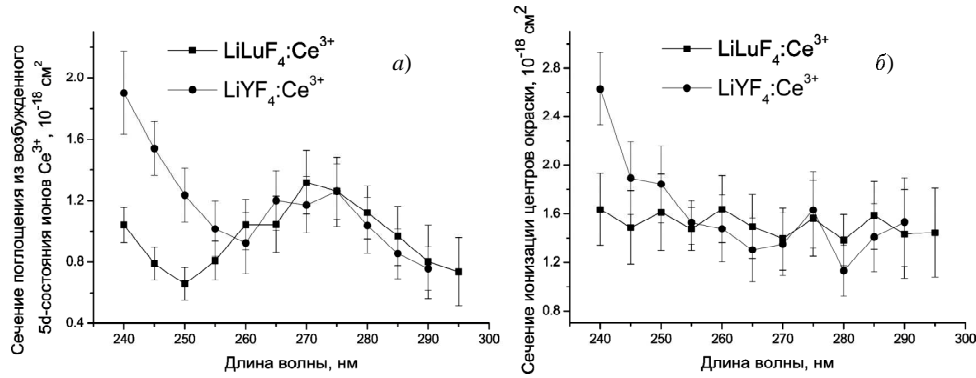


Рис. 3. Спектральные зависимости сечения ПВС (а) и сечение ионизации ЦО (б) для кристаллов $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$, полученные при моделировании кинетики люминесценции ионов Ce^{3+}

В результате моделирования были определены искомые спектральные зависимости сечения ПВС и сечения ионизации ЦО для кристаллов $\text{LYF}:\text{Ce}$ и $\text{LLF}:\text{Ce}$ (рис. 3). В процессе расчетов для обоих кристаллов были определены также значения сечения рекомбинации ($\text{LYF}:\sigma_{\text{rec}} = (16 \pm 2) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и $\text{LLF}:\sigma_{\text{rec}} = (6 \pm 1) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) и сечения захвата свободных носителей заряда дефектами кристаллической решетки ($\text{LYF}:\sigma_{\text{trap}} = (10 \pm 2) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\text{LLF}:\sigma_{\text{trap}} = (2 \pm 1) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$).

Помимо несколько трудоемкого численного моделирования кинетики люминесценции можно, используя результаты исследований, изложенных в работе [3], быстро определить качественный вид спектра ПВС. Для этого предлагается проводить аппроксимацию кинетики 5d–4f-люминесценции ионов Ce^{3+} в образцах функцией вида:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_{\text{lum}}} + A_2 \frac{1}{(1 + A_3 t)^2}, \quad (5)$$

где A_1 определяет долю экспоненциальной компоненты в спаде интенсивности люминесценции; A_2 и A_3 характеризуют вклад ФДП в кинетику 5d–4f-люминесценции ионов Ce^{3+} ; τ_{lum} – характеристическое время жизни возбужденного 5d-состояния иона Ce^{3+} .

Экспоненциальная часть выражения (5) представляет собой собственно внутрицентровую 5d–4f-люминесценцию той части ионов Ce^{3+} , которые не испытали двухступенчатую фотоионизацию. При этом вторая часть выражения (5) – гиперболическая – описывает рекомбинационное свечение, причем параметр A_2 зависит от интенсивности и длины волны возбуждения [5]. В результате аппроксимации были определены время жизни возбужденного 5d-состояния ($\tau_{\text{lum}} = 31 \pm 2 \text{ нс}$) и удельный вес рекомбинационной составляющей $A_2(\lambda)$.

Используя простую трехуровневую модель ФДП, легко показать, что отношение удельного веса рекомбинационной составляющей кинетики к сечению поглощения из основного состояния ионов церия пропорционально сечению поглощения из возбужденного 5d-состояния. Исходя из этого, нами был рассчитан вид спектра ПВС для исследуемых кристаллов (рис. 4).

Таким образом, для получения качественного вида спектра поглощения из возбужденного состояния (в относительных единицах) достаточно осуществить аппроксимацию кинетики люминесценции выражением (5). Для получения же количественных оценок необходимо провести моделирование кинетики люминесценции на основе предложенной системы кинетических уравнений (1)–(4).

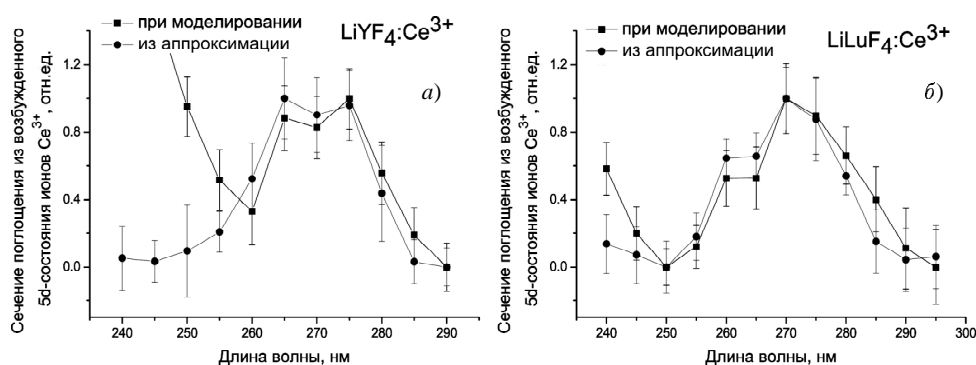


Рис. 4. Спектральные зависимости сечения ПВС для кристаллов LLF:Ce³⁺ (а) и LYF:Ce³⁺ (б), полученные путем моделирования кинетики люминесценции системой уравнений (1)–(4) и путем аппроксимации кинетики люминесценции ионов Ce³⁺ функцией вида (5)

Как видно из рис. 4, спектры поглощения ПВС, полученные путем аппроксимации и путем моделирования кинетики люминесценции, совпадают только в диапазоне 260–290 нм и имеют максимум поглощения на длине волны 270 нм. Этот результат позволяет интерпретировать поглощение в области 270 нм как результат переходов из возбужденных 5d-состояний ионов Ce³⁺ на более высокоэнергетические его состояния. Вероятно, эти состояния относятся к возбужденной 6s-конфигурации ионов Ce³⁺, частично перекрывающейся с зоной проводимости образцов. Соответственно, расхождение кривых в области длин волн короче 260 нм и наблюдаемый рост сечения ПВС (рис. 2) можно интерпретировать как переход из возбужденного 5d-состояния ионов Ce³⁺ непосредственно в зону проводимости матрицы-основы. Полученные результаты не противоречат результатам других исследований [4, 5].

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

V.V. Pavlov, M.A. Marisov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, A.S. Nizamutdinov. A New Technique for the Research of the Excited-State Absorption Spectra and Photodynamic Processes in LiMeF₄ (Me = Lu, Y) Single Crystals Doped with Ce³⁺ Ions.

A new technique for studying excited-state photoionization spectra of activator ions in dielectric hosts is proposed. It is based on the analysis of fluorescence kinetic dependences on excitation wavelength. Results of the investigation of 5d–4f fluorescence kinetics of Ce³⁺ ions in double fluoride scheelite type crystals are adduced. Excited-state absorption spectra from 5d-state of Ce³⁺ ions in LiMeF₄ (Me = Y, Lu) single crystals and pump-induced color center photoionization spectra are demonstrated. Photoelectrons and holes recombination and their trapping by crystalline defects cross sections estimations are performed.

Key words: excited-state absorption, photoionization of activator ions, solarization, recombination, fluorescence kinetics.

Литература

1. *Yang K.H., DeLuca J.A.* UV fluorescence of cerium-doped lutetium and lanthanum trifluorides, potential tunable coherent sources from 2760 to 3220 Å // *Appl. Phys. Lett.* – 1977. – V. 31, No 9. – P. 594–596.
2. *Sarukura N., Dubinskii M.A., Liu Z., Semashko V.V., Naumov A.K., Korableva S.L., Abdulsabirov R.Yu., Edamatsu K., Suzuki Y., Itoh T., Segawa Y.* Ce³⁺-activated fluoride crystals as prospective active media for widely tunable ultraviolet ultrafast lasers with direct 10-ns pumping // *IEEE J. Select. Topics Quantum. Electr.* – 1995. – V. 1, No 3. – P. 792–804.
3. *Антонов-Романовский В.В.* Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. – М.: Наука, 1966. – 342 с.
4. *Нуртдинова Л.А., Гюё Я., Низамутдинов А.С., Семашко В.В., Наумов А.К., Коралева С.Л.* Индуцированная фотопроводимость в широкозонных диэлектрических кристаллах, активированных ионами Ce³⁺ // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки.* – 2008. – Т. 150, кн. 2. – С. 185–190.
5. *Moncorge R.* Spectroscopy of broad-band UV-emitting materials based on trivalent rare-earth ions // *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers* / Eds. P. Misra, M.A. Dubinskii. – N. Y.; Basel (USA): Marcel Dekker Inc., 2002. – P. 337–370.

Поступила в редакцию
14.12.09

Павлов Виталий Вячеславович – магистрант кафедры магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Vitaly.V.Pavlov@gmail.com*

Марисов Михаил Александрович – аспирант физического факультета, младший научный сотрудник НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

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.

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

E-mail: *anizamutdinov@mail.ru*