

УДК 538.958+535.374:621.375.8

**СПЕКТРОСКОПИЯ  
МЕЖКОНФИГУРАЦИОННЫХ 4f–5d-ПЕРЕХОДОВ  
ИОНОВ ЦЕРИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛАХ SrAlF<sub>5</sub>**

*А.Н. Юнусова, А.С. Низамутдинов, В.В. Семашко, А.К. Наумов,  
С.Л. Кораблева, М.А. Марисов, С.А. Кирьшева*

**Аннотация**

Работа посвящена исследованию межконфигурационных 4f–5d-переходов примесных цериевых центров в сегнетоэлектрическом кристалле SrAlF<sub>5</sub>, определению его спектрально-кинетических и усилительных характеристик. В условиях интенсивного ультрафиолетового излучения исследованы процессы сольаризации (образования центров окраски) кристаллов SrAlF<sub>5</sub>, как активированных только ионами Ce<sup>3+</sup>, так и дополнительно соактивированных ионами Yb<sup>3+</sup>. Впервые зарегистрировано оптическое усиление в области 5d–4f-переходов ионов Ce<sup>3+</sup> в кристаллах SrAlF<sub>5</sub>.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, 4f–5d-межконфигурационные переходы, фотохимические и спектрально-кинетические характеристики, оптическое усиление.

**Введение**

Известно, что основная причина, затрудняющая получение стимулированного ультрафиолетового (УФ) излучения на кристаллических материалах, активированных ионами Ce<sup>3+</sup>, заключается в фотодинамических процессах (ФДП), индуцированных излучением накачки [1]. В результате ФДП происходит фотоионизация примесных ионов и в энергетических зонах матрицы-основы появляются свободные носители заряда, которые, будучи захвачены дефектами решетки, обуславливают сольаризацию кристаллов – образуются центры окраски (ЦО). Полосы поглощения ЦО зачастую перекрываются с полосой люминесценции активаторных ионов и, таким образом, увеличивают порог возбуждения лазерной генерации или даже исключают саму ее возможность. Одним из эффективных способов борьбы с образованием ЦО является кристаллохимический метод, заключающийся в соактивации кристаллов ионами, создающими дополнительные каналы рекомбинации свободных носителей заряда [2]. Одним из таких соактиваторов может являться ион Yb<sup>3+</sup>. В настоящей работе рассматриваются спектрально-кинетические характеристики и оптическое усиление кристаллов SrAlF<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> и SrAlF<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, обусловленные 4f–5d-переходами ионов Ce<sup>3+</sup>. Демонстрируется уменьшение сольаризации этих кристаллов при их соактивации ионами Yb<sup>3+</sup>.

**1. Техника эксперимента и приготовление образцов**

Кристаллы SrAlF<sub>5</sub> являются эффективными лазерными средами инфракрасного (ИК) диапазона при их легировании трехвалентными ионами группы железа [3, 4]. Для трехвалентных ионов лантаноидов кристаллы SrAlF<sub>5</sub> не имеют

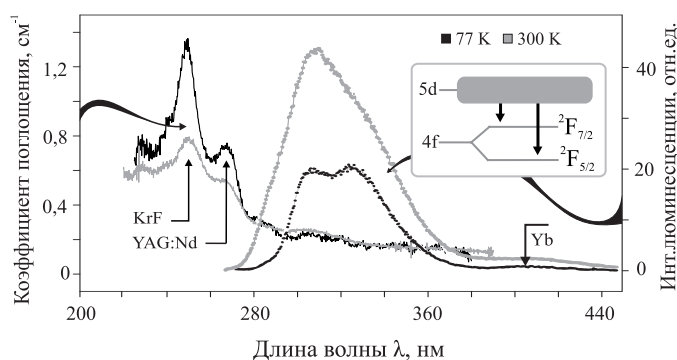


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции кристалла  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  при 300 К и при 77 К в  $\pi$ -поляризации

естественной катионной позиции, удовлетворяющей одновременно правилу Гольдшмидта и изовалентному характеру замещения. Поэтому, как и в случае кристаллов  $\text{LiCAF}/\text{LiSAF}$ , следует ожидать образования нескольких различных типов оптически неэквивалентных примесных центров [5]. Кристаллы  $\text{SrAlF}_5$ , активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера в НИЛ магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Казанского университета. Концентрация ионов активаторов в исходных компонентах шихты составляла 0.5 ат. %. Образцы для исследований представляли собой полированные диски диаметра 7 мм и толщины 2 мм, обработанные таким образом, чтобы оптическая ось кристалла располагалась в плоскости диска. Спектры поглощения, люминесценции и наведенного излучением накачки поглощения исследуемых образцов регистрировались при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Для регистрации спектров использовался спектрометр лабораторного изготовления на основе монохроматора МДР-23. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением четвертой гармоники лазера на основе  $\text{YAG}:\text{Nd}$  (266 нм). Такое же излучение использовалось для накачки образцов при проведении «pump-probe» экспериментов. Плотность энергии накачки составляла 0.8 Дж/см<sup>2</sup>. В качестве источника зондирующего излучения использовался перестраиваемый лазер на красителе «Родамин 6Ж». Плотность энергии излучения зондирования выбиралась равной 5 мДж/см<sup>2</sup>. Измерения усилительных характеристик образцов проводились для  $\pi$ -поляризованных излучений накачки и зондирования.

## 2. Результаты исследований

Спектры поглощения и люминесценции, зарегистрированные при температурах 300 К и 77 К, приведены на рис. 1. Спектр поглощения представляет собой суперпозицию более чем пяти широких спектральных полос, предсказываемых теорией кристаллического поля [6]. Это свидетельствует о наличии нескольких оптически неэквивалентных типов центров, однако сделать выводы об их числе до сих пор не представляется возможным. Положения полос в спектрах поглощения хорошо согласуются с длинами волн излучения промышленных лазеров, таких, как  $\text{YAG}:\text{Nd}$  (266 нм) и  $\text{KrF}$  (248 нм), которые могут быть использованы в качестве источников накачки. Зарегистрированный при комнатной температуре спектр люминесценции кристаллов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  представляет собой также широкую несимметричную полосу с максимумом интенсивности на  $\lambda = 309$  нм. При понижении температуры до  $T = 77$  К в спектре разрешаются две полосы, локализованные

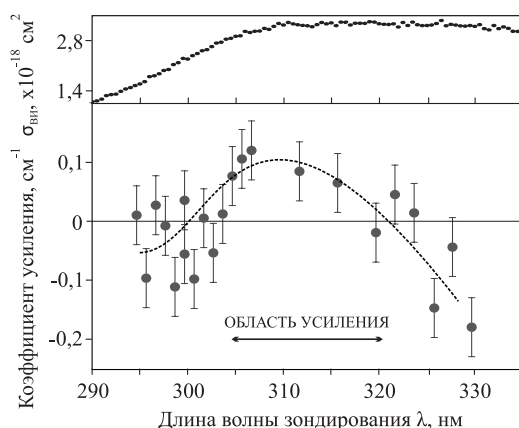


Рис. 2. Рассчитанное сечение вынужденных переходов при  $T = 300$  К в  $\pi$ -поляризации  $\sigma_{BU}$ ,  $\times 10^{-18}$  см<sup>2</sup> (верхняя кривая); зависимость коэффициента усиления возбужденных образцов кристалла  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  от длины волны зондирующего излучения (нижняя кривая)

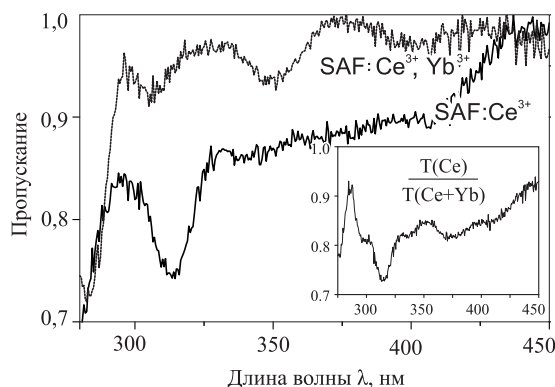


Рис. 3. Спектры пропускания кристаллов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  при комнатной температуре в  $\pi$ -поляризованном свете. На вставке – отношение спектра пропускания кристаллов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  к спектрам  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , характеризующее антисолариционный эффект Yb

в области 306 и 324 нм, что соответствует излучательным переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с самого нижнего состояния 5d-конфигурации на мультиплеты  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$  основной 4f-конфигурации. Наличие в спектре люминесценции только двух полос, по-видимому, свидетельствует о том, что люминесцирующим является только один из образующихся примесных центров. Широкая слабо выраженная полоса в области 400 нм обусловлена либо с 5d–4f-переходами ионов  $\text{Yb}^{2+}$ , либо переходами с переносом заряда от состояния 4f<sup>n</sup>-конфигурации Yb на состояния лигандов [6]. Результаты исследования усилительных свойств кристалла  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  представлены на рис. 2. На том же рисунке вверху приведена спектральная зависимость сечения вынужденных 5d–4f-переходов иона  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{SrAlF}_5$ , рассчитанная по формуле Фухтбауэра – Ладенбурга [7]. Эксперимент показал, что в области 302–320 нм наблюдается незначительное (около  $0.1 \text{ см}^{-1}$ ) усиление зондирующего излучения. Начиная с длины волны 325 нм наблюдается наведенное интенсивным

излучением накачки поглощение, которое, по-видимому, связано с образованием короткоживущих ЦО.

С целью проверки эффективности подавления образования ЦО методом соактивации ионами  $\text{Yb}^{3+}$  были зарегистрированы спектры наведенного поглощения образцов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  при воздействии излучения накачки с длиной волны  $\lambda = 266$  нм и плотностью мощности  $60$  МВт/см<sup>2</sup>, результаты представлены на рис. 3. На вставке к рисунку представлена зависимость отношения спектра пропускания образца  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  к спектру пропусканию  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ . Данная кривая иллюстрирует антисоляризационный эффект соактивации ионами  $\text{Yb}^{3+}$  кристаллов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ , при этом максимум в области  $310$  нм связан с  $4f-5d$ -переходами ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Образование долгоживущих ЦО (с временем жизни более минуты) в исследуемых образцах за все время проведения экспериментов зарегистрировано не было. Не наблюдалось также никакого изменения окраски кристаллов после длительного УФ-облучения.

### Заключение

В работе впервые осуществлены комплексные исследования спектральных, фотохимических и усилительных характеристик кристаллов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ . Зарегистрированное оптическое усиление в области  $5d-4f$ -переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в этих кристаллах свидетельствует о возможности их применения в качестве новой активной среды УФ-диапазона, а их сегнетоэлектрические и нелинейные оптические свойства открывают дополнительные перспективы использования данного материала.

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

*A.N. Yunusova, A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, M.A. Marisov, S.A. Kirysheva. Spectroscopy of Interconfiguration 4f-5d Transitions of  $\text{Ce}^{3+}$  Ions in Ferroelectric Crystals of  $\text{SrAlF}_5$ .*

The article deals with spectral-kinetic and optical amplification properties associated with  $4f-5d$  transitions of  $\text{Ce}^{3+}$  ions in  $\text{SrAlF}_5$  ferroelectric crystals. Solarization (color center formation) processes of  $\text{SrAlF}_5$  single crystals doped by  $\text{Ce}^{3+}$  ions and double-doped by  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions under strong UV radiation were investigated. Optical amplification in  $4f-5d$  transition range was observed for the first time.

**Key words:** ferroelectric materials,  $4f-5d$  interconfigurational transitions, photochemical and spectral-kinetic properties, optical amplification.

### Литература

1. *Семашко В.В.* Проблемы поиска новых твердотельных активных сред ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов спектра: роль фотодинамических процессов // Физ. тверд. тела. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 1450–1454.
2. *Semashko V.V., Dubinskii M.A., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Naumov A.K., Nizamutdinov A.S., Zhuchkov M.S.* Photodynamic nonlinear processes in UV solid state active media and approaches to improving material laser performance // Proc. SPIE of XI Feofilov Symp. On Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth and Transition Metal Ions (Kazan, Russia, Sep. 24–28, 2001). – 2001. – V. 4766. – P. 119–126.

3. *Jenssen H.P., Shui T.L.* Tunable-laser characteristics and spectroscopic properties of  $\text{SrAlF}_5:\text{Cr}$  // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1986. – V. 3, No 1. – P. 115–118.
4. *Kolk E., Dorenbos E.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  $\text{NaMgF}_3$  // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95, No 12. – P. 7867–7872.
5. *Abdulsabirov R.Yu., Dubinskii M.A., Korableva S.L., Naumov A.K., Semashko V.V., Stepanov V.G., Zhuchkov M.S.* Crystal Growth, EPR and site-selective laser spectroscopy of  $\text{Gd}^{3+}$ -activated  $\text{LiCaAlF}_6$  single crystals // *J. Luminescence.* – 2001. – V. 94–95. – P. 113–117.
6. *Henderson E.W., Meehan J.P.* Optical properties of divalent rare earth ions in  $\text{SrAlF}_5$  // *J. Luminescence.* – 1974. – V. 8, No 5. – P. 415–427.
7. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. – М.: Наука, 1975. – 256 с.

Поступила в редакцию  
22.12.09

---

**Юнусова Азалия Назымовна** – магистрант 2-го года обучения, инженер НИЛ МРС и КЭ Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *AzalyU@ya.ru*

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

E-mail: *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.

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

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

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