

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  $\text{Pr}^{3+}$  к иону  $\text{Ce}^{3+}$ . Определены абсолютные концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  к ионам  $\text{Ce}^{3+}$ .

**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  $\text{Ce}^{3+}$  путем ступенчатого апконверсионного возбуждения состояний  $4f5d$ -конфигурации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  с последующей передачей энергии возбуждения от иона  $\text{Pr}^{3+}$  к иону  $\text{Ce}^{3+}$ . 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  $\text{Pr}^{3+}$  к иону  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ , что позволяет увеличить концентрацию этих активаторных ионов в несколько раз по сравнению с достижимыми концентрациями в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  [2].

В настоящей работе были определены абсолютные концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  к ионам  $\text{Ce}^{3+}$ .

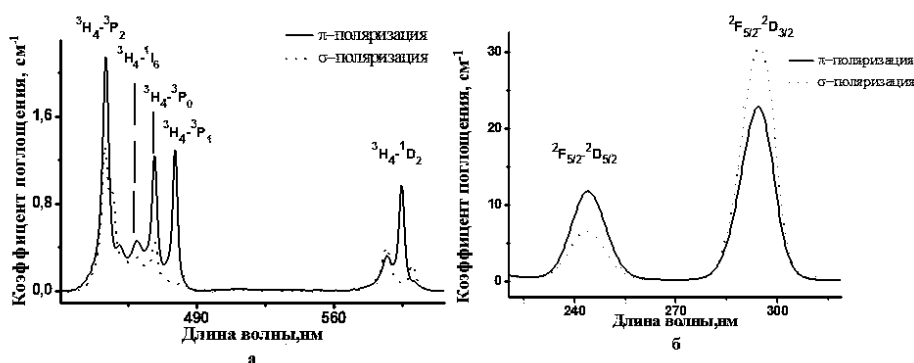


Рис. 1. Спектры поглощения ионов  $\text{Pr}^{3+}$ , соответствующие переходам  ${}^3\text{H}_4-{}^3\text{P}_j$ ,  ${}^1\text{I}_6$  и  ${}^3\text{H}_4-{}^1\text{D}_2$  (а) и  ${}^2\text{F}_{5/2}-{}^2\text{D}_j$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  (б) в кристаллах  $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  в исходных компонентах шихты выбиралась одинаковой и составляла 1 ат. %. Концентрация ионов  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  представляли собой цилиндры с полированными основаниями диаметром 6 мм и высотой 5–7 мм, а для исследования 4f–5d-поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$  [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  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiYF}_4$  и  $\text{LiLuF}_4$ . 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,  $\sigma$  – сечение поглощения излучения.

Нами были зарегистрированы спектры поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  в образцах при комнатной температуре при различных поляризациях пропускаемого через образцы излучения. Спектры поглощения ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$  от концентраций ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в шихте приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что увеличение концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в шихте при фиксированной концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  приводит к снижению концентрации последних в выращенных

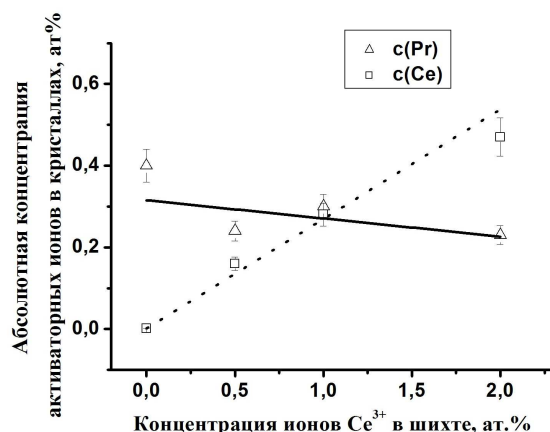


Рис. 2. Зависимости абсолютных концентраций ионов  $Pr^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  в кристаллах  $LiY_{0.3}Lu_{0.7}F_4 : Ce^{3+}, Pr^{3+}$  от концентрации ионов  $Ce^{3+}$  в шихте

кристаллах  $LiY_{0.3}Lu_{0.7}F_4 : Ce^{3+}, Pr^{3+}$ . 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 $LiY_{0.3}Lu_{0.7}F_4$ 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-

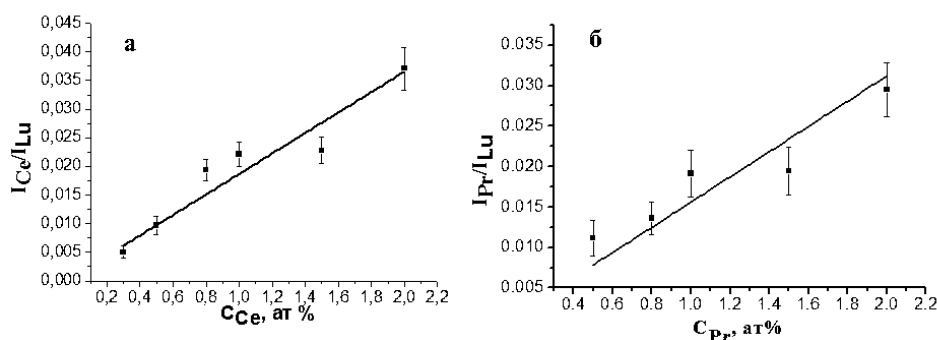


Рис. 3. Нормированные интенсивности линий, принадлежащих ионам  $Ce^{3+}$  (а) и  $Pr^{3+}$  (б) в спектрах рентгенофлуоресценции образцов, в зависимости от концентрации ионов  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  в шихте  $LiF$ ,  $YF_3$ ,  $PrF_3$ ,  $CeF_3$

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.

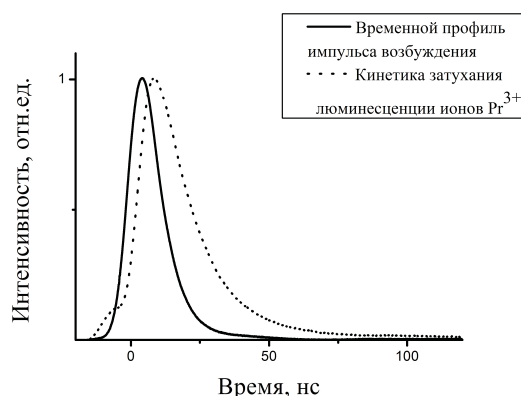


Рис. 4. Характерная кинетика затухания  $4f5d-4f^2$ -люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$  и временной профиль импульса возбуждения

Табл. 1

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

№ образца	Концентрация ионов $\text{Pr}^{3+}$ , ат. %	Концентрация ионов $\text{Ce}^{3+}$ , 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  $\text{Pr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiY}_{0.3}\text{Lu}_{0.7}\text{F}_4$  без примеси ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и с концентрациями ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , составляющими 0.16, 0.28 и 0.47 ат. %. Расчет параметра передачи энергии от ионов  $\text{Pr}^{3+}$  к ионам  $\text{Ce}^{3+}$   $K$  производился по формуле

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

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

Из таблицы видно, что время жизни  $4f5d$ -состояний ионов  $\text{Pr}^{3+}$  уменьшается с увеличением концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  к ионам  $\text{Ce}^{3+}$ . Максимальный коэффициент передачи получен при исследовании кинетик затухания люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  при алконверсионной накачке через состояния ионов  $\text{Pr}^{3+}$ .

### Заключение

В работе определены абсолютные концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в 0.23 ат. % и 0.47 ат. % соответственно. Установлено, что при повышении концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  происходит снижение концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в исследованных кристаллах, несмотря на то что концентрация ионов  $\text{Pr}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  на состояния 5d-конфигурации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  достигает 31%, что согласно ранее полученным данным [1] позволяет надеяться на обнаружение оптического усиления в области 5d–4f-переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$ .

### 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  $\text{Pr}^{3+}$  ions to  $\text{Ce}^{3+}$  ions. The absolute concentrations of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$  ions to  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Pr}^{3+}$ - 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  $\text{Ce}^{3+}$  // *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.* 4f<sup>2</sup> to 4f5d excited state absorption in  $\text{Pr}^{3+}$ -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  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{LiLuF}_4$  // *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](mailto: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](mailto: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*