

*На правах рукописи*

**Юнусова Азалия Назымовна**

**ФОТОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЛАЗЕРНАЯ  
ГЕНЕРАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ  $\text{SrAlF}_5$ ,  
СОАКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$**

Специальность 01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань — 2014

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии  
ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, в.н.с. НИЛ  
Магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники  
им. С.А. Альтшулера Института физики ФГАОУВПО  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
**Семашко Вадим Владимирович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры общей физики Мордовского  
государственного университета им. Н.П. Огарева  
**Рябочкина Полина Анатольевна**

кандидат физико-математических наук,  
с.н.с. отдела дифракционной оптики ОАО «НПО  
«Государственный институт прикладной оптики»  
**Любимов Александр Иванович**

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт  
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

Защита состоится 19 июня 2014 г. в 14 ч. 40 мин. на заседании  
диссертационного совета Д.212.081.07 при ФГАОУВПО «Казанский  
(Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань,  
ул. Кремлевская, д.16, Институт физики.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И.  
Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета  
(Казань, Кремлевская, д. 35). Электронная версия размещена на официальных  
сайтах ВАК при Министерстве образования и науки РФ ([vak2.ed.gov.ru](http://vak2.ed.gov.ru)) и  
Казанского (Приволжского) федерального университета ([kpfu.ru](http://kpfu.ru)).

Автореферат разослан \_\_\_\_ апреля 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета:  
д.ф.-м.н., профессор



Камалова Д.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время лазерное излучение может быть получено практически в любом участке спектра — от вакуумно-ультрафиолетового (ВУФ) до среднего инфракрасного (ИК) диапазонов. При этом ультрафиолетовый диапазон (УФ) является наименее освоенным. По этой причине поиск новых активных сред УФ лазеров с практически значимыми свойствами остается актуальным. К числу таких свойств относится возможность перестройки частоты лазерной генерации, высокая мощность и качество излучения (пространственные характеристики пучка), простота эксплуатации и низкая стоимость. Все эти требования не удается удовлетворить, используя традиционные способы получения перестраиваемого когерентного УФ излучения с применением нелинейного или параметрического преобразования частот лазеров других диапазонов спектра. Между тем существует принципиальная возможность создания УФ лазеров на основе межконфигурационных  $4f^{n-1}5d-4f^n$  переходов трехвалентных редкоземельных ионов, активированных в широкозонные диэлектрические кристаллы. Построенные на этом принципе лазеры обеспечивают перестройку частоты лазерной генерации и обладают всеми преимуществами твердотельных лазеров. Несмотря на это, число серийных лазеров, реализующих данный подход, до сих пор крайне мало [1]. Причина заключается в том, что высокая энергия накачки индуцирует в активных средах различные паразитные фотодинамические процессы, которые приводят к значительному ухудшению лазерных характеристик УФ активных сред или даже исключают возможность возбуждения УФ лазерного излучения. Именно поэтому комплексное исследование спектрально-кинетических, фотохимических, диэлектрических, усилительных и лазерных свойств новых сред на основе активированных фторидных кристаллов, использующих в качестве рабочих межконфигурационные  $4f^{n-1}5d-4f^n$  переходы редкоземельных ионов, является актуальным как с фундаментальной, так и практической точек зрения.

**Объектами данного исследования** являются широкозонные диэлектрические кристаллы  $\text{SrAlF}_5$  (далее SAF), активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  (Ce:SAF) и  $\text{Yb}^{3+}$  (Ce,Yb:SAF). Известно, что кристаллы Ce:SAF имеют

близкий химический состав к наиболее эффективным УФ активным материалам —  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$  и  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSaAlF}_6$  (см., например, обзор [1]) и характеризуются широким спектром люминесценции, что позволяет ожидать широкую область перестройки частоты лазерной генерации [2]. Помимо этого они предположительно обладают сегнетоэлектрическими и нелинейными свойствами (см., например, [3]), которые открывают возможность создания активной среды с управляемыми оптическими характеристиками.

**Цель диссертационной работы** заключается в определении перспективности использования кристаллов  $\text{Ce}:\text{SAF}$  и  $\text{Ce},\text{Yb}:\text{SAF}$  в качестве активных сред УФ лазеров на основе межконфигурационных переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Данная цель достигалась путем комплексного исследования спектрально-кинетических, фотохимических, фотодиэлектрических, усилительных и лазерных свойств этих кристаллов, в частности в работе представлены:

- спектрально-кинетические исследования кристаллов  $\text{Ce}:\text{SAF}$  и  $\text{Ce},\text{Yb}:\text{SAF}$  в УФ и ИК области спектра;
- исследования характеристик усиления  $\text{Ce}:\text{SAF}$  и  $\text{Ce},\text{Yb}:\text{SAF}$  методами «pump-probe» спектроскопии и проведение тестов, направленных на достижение в них лазерной генерации;
- исследование фотодинамических процессов, возникающих в кристаллах  $\text{Ce}:\text{SAF}$  и  $\text{Ce},\text{Yb}:\text{SAF}$  под воздействием интенсивной накачки.

### **Научная новизна:**

**1.** В работе характеризуется новый кристаллический материал, пригодный для использования в устройствах квантовой электроники и фотоники ВУФ и УФ диапазонов спектра. Впервые изучены спектрально-кинетические, усилительные, фотохимические свойства активированных кристаллов  $\text{Ce}:\text{SAF}$  и  $\text{Ce},\text{Yb}:\text{SAF}$  в контексте реализации в них УФ лазерной генерации на 5d-4f переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

**2.** Для уменьшения деградации оптических свойств кристаллов  $\text{Ce}:\text{SAF}$  в результате индуцированных излучением накачки процессов образования центров окраски впервые предпринята попытка их подавления кристаллохимическим способом, который заключается в соактивации

кристаллов Ce:SAF ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . Показано, что такая соактивация приводит к уменьшению коэффициента наведенного накачкой поглощения в кристаллах Ce,Yb:SAF по сравнению с несоактивированными кристаллами Ce:SAF.

3. Впервые получена лазерная генерация на 5d-4f переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах SAF при накачке излучением KrF- лазера (длина волны накачки 248 нм).

4. Впервые исследованы нелинейные фотодинамические процессы в Ce:SAF и Ce,Yb:SAF, установлены значения некоторых параметров этих процессов.

### **Научная значимость и практическая ценность работы:**

1. Обнаружена новая активная среда УФ диапазона спектра на основе кристалла Ce:SAF с длиной волны генерации  $\sim 291$  нм, которая может найти применение в качестве рабочих сред лазеров и/или в качестве пассивных устройств квантовой электроники (например, насыщающиеся поглотители УФ диапазона спектра).

2. Получены новые фундаментальные знания о процессах взаимодействия интенсивного излучения УФ накачки с церий-активированными средами. Определены ключевые характеристики этих процессов для кристаллов Ce:SAF и Ce,Yb:SAF.

3. Разработаны новые и усовершенствованы известные методики исследования индуцированных фотодинамических процессов в активных средах УФ диапазона.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. При активации кристаллов SAF ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  формируются четыре оптически неэквивалентных примесных центра, образованных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , а также один примесный центр, образованный ионами  $\text{Yb}^{2+}$ .

2. В кристаллах Ce:SAF возбуждается УФ импульсная лазерная генерация на 5d-4f переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на длине волны  $\sim 291$  нм при использовании в качестве источника накачки излучения KrF-лазера ( $\lambda=248$  нм).

3. Основной причиной, препятствующей получению эффективного УФ лазерного излучения на 5d-4f переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах SAF,

является образование под действием излучения накачки центров окраски, поглощающих в области частот лазерной генерации.

4. Способ подавления процессов образования центров окраски в кристаллах Ce:SAF путем их соактивации ионами  $\text{Yb}^{3+}$  не обеспечивает улучшения характеристик лазерной генерации на  $5d \rightarrow 4f$  переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из-за перекрытия полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  в этих кристаллах.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлялись на пяти международных конференциях: Международной молодежной научной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия XI, XIII, XV» (Казань, 2007, 2009 и 2011), Международном симпозиуме «Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions XIV» (Санкт-Петербург, 2010) и XV (Казань, 2013), Международной конференции «International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO) and Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT)» (Москва, 2013).

**Достоверность.** Исследования проводились с использованием современных апробированных методик и поверенного экспериментального оборудования, обеспечивающих достоверность измерений и повторяемость экспериментальных результатов. Основные результаты настоящей диссертации обсуждались на конференциях различного уровня, опубликованы в ведущих реферируемых журналах. Экспериментальные результаты согласуются с имеющимися литературными данными.

**Публикации.** Основное содержание работы отражено в девяти публикациях: трех статьях в журналах из перечня ВАК РФ [A1-A3], трех статьях в сборниках конференций [A4-A6] и трех тезисах докладов в сборниках конференций [A7-A9].

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных данных по теме диссертации; участии в постановке задач и выборе экспериментальных методов, обеспечивающих их успешное решение; проведении основных спектроскопических исследований кристаллов SAF, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , анализе и интерпретации экспериментальных данных с применением методов математического

моделирования; обобщении полученных результатов в публикациях. Руководителю работы Семашко В.В. принадлежит общее руководство работой, участие в постановке задачи исследования, обсуждении методов и результатов исследования, участии в постановке лазерных тестов кристаллов Ce:SAF и Ce,Yb:SAF. Соавторы совместных публикаций Кораблева С.Л. и Марисов М.А. синтезировали исследуемые в работе кристаллы Ce:SAF и Ce,Yb:SAF. Соавтор Сафиуллин Г.М. оказал содействие в проведении исследований спектров возбуждения люминесценции. Соавторы Низамутдинов А.С. и Марисов М.А. участвовали в постановке «pump-probe» экспериментов. Нуртдинова Л.А. и Павлов В.В. оказали содействие в исследовании фотопроводимости.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии, включающей 124 наименования. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включая 54 рисунка и 5 таблиц.

Во **введении** кратко обоснованы актуальность темы исследований, их научная и практическая значимость, сформулирована цель диссертационного исследования и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературы, обобщающий сведения о физических и структурных характеристиках кристалла SAF; о кристаллохимических особенностях его активации (прежде всего, редкоземельными ионами); о спектроскопических свойствах активированных и неактивированных кристаллов; о фотохимической устойчивости кристалла в условиях УФ облучения и связанных с ним фотодинамических процессах; о лазерных характеристиках исследуемой матрицы при ее активации ионами группы железа. В заключении главы обобщаются расхождения в имеющихся литературных данных и рассматриваются перспективы применения кристаллов SAF в качестве активных сред для приборов квантовой электроники и фотоники УФ диапазона спектра.

Во **второй главе** приведено описание особенностей кристаллического синтеза кристаллов Ce:SAF и Ce,Yb:SAF, основных экспериментальных методик и используемой при их реализации аппаратуры.

В третьей главе представлены результаты спектрально-кинетических исследований кристаллов SAF, активированных ионами  $Ce^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ . Главу предваряет анализ затрудняющих реализацию лазерной генерации особенностей активации кристаллов SAF трехвалентными редкоземельными ионами и поясняются причины, по которым в работе используется способ подавления процессов образования центров окраски путем соактивации кристаллов ионами  $Yb^{3+}$ ; отмечаются как положительные, так и возможные отрицательные последствия такой соактивации.

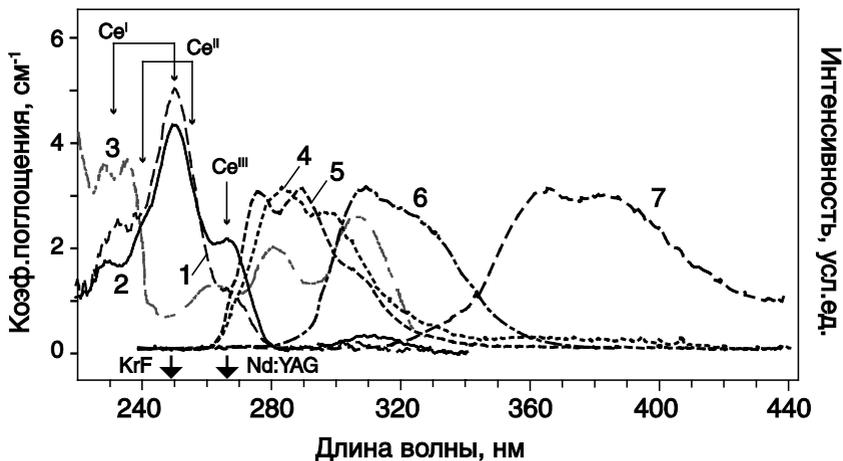


Рис.1. Спектр поглощения кристаллов Ce:SAF (1), Ce,Yb:SAF (2) при  $T=300K$  и  $Yb^{2+}$ :SAF (3) по данным работы [4] (шкала слева) и спектры люминесценции образующихся в кристалле Ce:SAF различных цериевых центров  $Ce^I$ ,  $Ce^{II}$ ,  $Ce^{III}$  и  $Ce^{IV}$ , возбуждаемых излучением с длинами волн 217 нм (4), 239 нм (5), 266 нм (6) и 300 нм (7) соответственно при  $T=77K$  (шкала справа); жирными стрелками отмечены длины волн излучения пригодных для накачки лазерами Nd:YAG (266 нм) и KrF (248 нм); тонкими стрелками отмечены относящиеся к различным оптически неэквивалентным примесным цериевым центрам полосы в спектрах поглощения

В результате исследования установлено, что при активации кристаллов SAF ионами  $Ce^{3+}$  образуются четыре оптически неэквивалентных примесных центра. Показано, что, возбуждая  $5d \rightarrow 4f$  люминесценцию ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах SAF излучением различных длин волн, удается зарегистрировать спектры люминесценции, соответствующие различным цериевым центрам,

условно обозначенным как  $Ce^I$  (соответствующие  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  переходам полосы в спектре люминесценции с максимумами вблизи 279 и 294 нм, рис. 1),  $Ce^{II}$  (274 и 287 нм),  $Ce^{III}$  (304 и 321 нм) и  $Ce^{IV}$  (357 и 379 нм). Суммарный квантовый выход люминесценции для всех наблюдаемых центров составляет  $0,95 \pm 0,05$ . Установлено, что даже при температуре  $T=300K$  обмен энергией между различными цериевыми центрами малоэффективен.

Кроме того, обнаружено, что в дважды активированных кристаллах  $Ce, Yb:SAF$ , кроме цериевых центров, формируются четыре оптически неэквивалентных центра ионов  $Yb^{3+}$ , люминесцирующих в ИК области спектра, и один центр ионов  $Yb^{2+}$ , полосы люминесценции и поглощения которого располагаются в УФ области спектра. Показано, что полосы поглощения ионов  $Yb^{2+}$  перекрываются с полосами поглощения ионов  $Ce^{3+}$  (особенно с полосами  $Ce^{III}$  центра) и, как следует из расчета интегральной интенсивности  $5d-4f$  люминесценции различных цериевых центров, нормированных на интегральную интенсивность суммарного спектра люминесценции, в исследуемых кристаллах от 20% до 70% энергии накачки расходуется на возбуждение  $Yb^{2+}$  ионов.

Анализ спектров  $5d \rightarrow 4f$  возбуждения люминесценции кристаллов  $Ce:SAF$  и  $Ce, Yb:SAF$  позволил интерпретировать спектр  $4f \rightarrow 5d$  поглощения ионов  $Ce^{3+}$  в образцах (рис. 1) и отнести наблюдаемые полосы поглощения к различным оптически неэквивалентным типам цериевых центров. Исходя из незначительных различий во временах затухания люминесценции всех центров (кроме  $Ce^{IV}$ ), было установлено, что  $Ce^I$  и  $Ce^{II}$  центры в кристаллах  $Ce:SAF$  и  $Ce, Yb:SAF$ , полосы поглощения которых наиболее интенсивны, имеют наибольшие концентрации в кристаллах. Эти примесные центры могут эффективно возбуждаться излучением  $KrF$ -лазера ( $\lambda=248$  нм) и являются наиболее перспективными с точки зрения получения УФ лазерной генерации на кристаллах  $Ce:SAF$ . Наименьшую концентрацию имеет центр  $Ce^{IV}$ . В заключительной части главы представлены результаты исследования фотопроводимости в кристаллах  $Ce:SAF$  и  $Ce:Yb:SAF$ . Показано, что наблюдаемая фотопроводимость обусловлена процессами одно- и двухфотонной ступенчатой ионизации цериевых центров и центров окраски.

Показано, что вероятность фотоионизации активаторных ионов растет с уменьшением длины волны воздействующего излучения. По этой причине для уменьшения вероятности фотохимических превращений в исследуемых образцах и, следовательно, коэффициента наведенного поглощения в области 5d-4f переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  следует использовать излучение накачки с максимально возможной длиной волны.

В конце главы приводятся схемы энергетических уровней примесных центров ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Ce:SAF}$  и  $\text{Ce:Yb:SAF}$ , обсуждаются результаты спектрально-кинетических исследований данной работы и их согласие с имеющимися литературными данными. Показано, что полученные результаты в отношении  $\text{Ce}^{\text{I-III}}$  центров не противоречат работе [2], тогда как цериевый центр  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  наблюдался автором диссертационного исследования впервые. Подчеркнуты различия в оценках перспективности использования образующихся цериевых центров для достижения эффекта лазерной генерации.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования кристаллов  $\text{Ce:SAF}$  и  $\text{Ce:Yb:SAF}$  при воздействии интенсивного лазерного излучения, резонансного 4f-5d переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Описаны результаты экспериментов, направленных на осуществление лазерной генерации на 5d-4f переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Оценены параметры некоторых из протекающих в кристаллах фотодинамических процессов.

При поперечной схеме накачки излучением  $\text{KrF}$ -лазера ( $\lambda=248$  нм) в кристаллах  $\text{Ce:SAF}$  удастся возбудить УФ импульсную лазерную генерацию на 5d-4f переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{\text{I,II}}$  центры). Установлено, что лазерная генерация с длиной волны  $\sim 291$  нм прекращается после первого импульса накачки. Излучение накачки индуцирует в кристаллах  $\text{Ce:SAF}$  центры окраски, которые поглощают свет в области лазерной генерации, что приводит к ее прекращению. Смещение накачиваемого объема кристалла либо принудительное обесцвечивание наведенных накачкой центров окраски позволяет получить очередной «однократный импульс» лазерного излучения. Данный результат показывает, что сечение поглощения с возбужденного 5d-состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{SAF}$  не превышает сечения вынужденного излучения, а рост потерь, обусловленных поглощением центров окраски в

области 5d-4f переходов ионов  $Ce^{3+}$  ( $Ce^{III}$  центр), является основным фактором, определяющим неустойчивость лазерной генерации в кристаллах Ce:SAF. Действительно, как показано на рис.2, в кристаллах Ce:SAF в спектре наведенного поглощения в области 250-700 нм имеет место интенсивное поглощение центров окраски, процессы образования которых эффективно подавлены в соактивированных кристаллах Ce,Yb:SAF. Несмотря на это, возбудить в дважды активированных кристаллах лазерную генерацию при тех же условиях накачки не удастся. Это объясняется

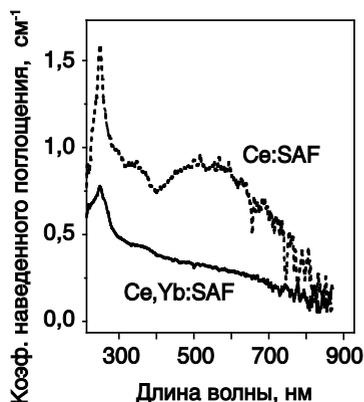


Рис. 2. Спектры наведенного поглощения кристаллов Ce:SAF (1), Ce,Yb:SAF (2). Длина волны излучения накачки 266 нм. Плотность энергии накачки 0,8 Дж/см<sup>2</sup>. Спектральная поверхностная плотность излучения зондирования менее 1 нДж/см<sup>2</sup>/нм

Ce:SAF ионами  $Yb^{3+}$  подавляет процессы образования центров окраски и ускоряет рекомбинацию свободных носителей заряда.

При исследовании пропускания возбужденных кристаллов Ce:SAF и Ce,Yb:SAF методами «pump-probe» спектроскопии в области 5d-4f переходов ионов  $Ce^{3+}$  обнаружено противоречие с результатами тестов, направленных на достижение лазерной генерации: так, при накачке в полосы поглощения

неэффективной накачкой  $Ce^{II}$  центра в кристаллах Ce,Yb:SAF, связанной со значительным (от 20 до 70%) поглощением энергии накачки ионами  $Yb^{2+}$ . Лазерное излучение в кристаллах Ce:SAF и Ce,Yb:SAF при накачке излучением 266 нм, которое обеспечивает преимущественную накачку 5d-состояний примесного  $Ce^{III}$  центра, зарегистрировать не удастся.

Исследования спектров наведенного поглощения кристаллов Ce:SAF и Ce,Yb:SAF позволяют установить, что под действием излучения накачки в кристаллах Ce:SAF образуются короткоживущие ( $\tau < 100$  мс) и долгоживущие центры окраски ( $\tau \sim 100$  мс и более) различной природы.

Показано, что соактивация кристаллов

$\text{Ce}^{\text{III}}$  наблюдается незначительное усиление зондирующего излучения (до  $0,1 \text{ см}^{-1}$ ), а при накачке в полосы поглощения  $\text{Ce}^{\text{I,II}}$  центра — только интенсивное наведенное поглощение. Это несоответствие обусловлено особенностями проведения «pump-probe» экспериментов: центры окраски индуцируются и накапливаются в образцах в процессах юстировки и осуществления измерений, маскируя оптическое усиление на 5d-4f переходах ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

В этой же главе представлены результаты исследования фотодинамических процессов, приводящих к образованию центров окраски в кристаллах  $\text{Ce:SAF}$  и  $\text{Ce,Yb:SAF}$ . Установлено, что образование центров окраски обусловлено ионизацией (одноступенчатой или многоступенчатой) активаторных ионов (ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ) квантами излучения накачки и захватом свободных носителей заряда дефектами кристаллической решетки. Ключевыми параметрами фотодинамических процессов, определяющих коэффициент наведенного поглощения, являются сечение ионизации из возбужденного 5d-состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , вероятности процессов рекомбинации свободных носителей заряда, сечение захвата этих зарядов дефектами кристаллической решетки (вероятности образования центров окраски) и вероятности обесцвечивания центров окраски за счет их термо- и/или фотостимулированной ионизации. Наиболее информативным методом исследования этих процессов является анализ зависимости коэффициента пропускания образцов от интенсивностей и длин волн воздействующих излучений. Интерпретация полученных экспериментальных зависимостей осуществлялась с использованием теоретической модели фотодинамических процессов, описанной в [1]. Модель включает в себя четырехуровневую схему лазерного генератора, дополненную переходами из возбужденных состояний в зону проводимости кристаллической матрицы, рекомбинационными процессами и процессами образования и деструкции центров окраски. Часть параметров модели известна с достаточно высокой точностью из литературных данных и результатов исследований спектрально-кинетических характеристик образцов. Остальные параметры явились предметом оптимизационной процедуры, осуществленной таким образом, чтобы обеспечить минимальную невязку между экспериментально

полученными и рассчитанными значениями коэффициента пропускания. Показано, что в кристаллах Ce,Yb:SAF скорости рекомбинации свободных носителей заряда в энергетических зонах матрицы основы и вероятность деструкции центров окраски в несколько раз больше, чем в кристаллах Ce:SAF. Полученные результаты согласуются с современными представлениями об индуцированных излучением фотодинамических процессах в УФ активных средах.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В кристаллах Ce:SAF формируются четыре оптически неэквивалентных примесных центра ионов  $Ce^{3+}$ , тогда как в кристаллах Ce,Yb:SAF, кроме четырех цериевых центров, образуются четыре оптически неэквивалентных примесных центра ионов  $Yb^{3+}$  и один примесный центр ионов  $Yb^{2+}$ .

2. Процессы обмена энергией между различными цериевыми центрами в исследуемых кристаллах малоэффективны при комнатной температуре.

3. Цериевые центры  $Ce^I$  и  $Ce^{II}$  характеризуются наибольшей относительной концентрацией, поэтому для получения лазерной генерации на 5d-4f переходах иона  $Ce^{3+}$  предпочтительно возбуждать именно эти центры, используя в качестве источника накачки излучение, например, эксимерного KrF-лазера с длиной волны генерации 248 нм.

4. Под действием УФ лазерного излучения в кристалле Ce,Yb:SAF возникает фотопроводимость, которая в диапазоне длин волн 240 – 300 нм обусловлена фотоионизацией ионов  $Ce^{3+}$  из его возбужденных 5d-состояний, а также ионизацией центров окраски различной природы.

5. При накачке излучением KrF-лазера в кристаллах Ce:SAF реализуется режим УФ импульсной лазерной генерации. Кратковременная лазерная генерация наблюдается на длине волны ~291 нм и прекращается после первого импульса накачки, который индуцирует в кристаллах Ce:SAF процессы образования центров окраски, поглощающих на длине волны генерации. Лазерную генерацию не удастся возбудить при накачке излучением с длиной волны 266 нм.

6. Наблюдение лазерной генерации свидетельствует о том, что поглощение с возбужденного 5d-состояния ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах SAF не превышает сечения вынужденного 5d-4f излучения с этих состояний. Таким образом, основная причина затруднений в получении устойчивых усиления и генерации лазерного излучения в кристаллах Ce:SAF заключается в росте потерь, обусловленных поглощением центров окраски в области 5d-4f переходов ионов  $Ce^{3+}$ .

7. Установлено, что соактивация кристаллов Ce:SAF ионами  $Yb^{3+}$  приводит к существенному снижению коэффициента поглощения центров окраски. Однако этот результат не позволяет существенно улучшить характеристики лазерной генерации на 5d-4f переходах ионов  $Ce^{3+}$  из-за перекрывания полос поглощения ионов  $Yb^{2+}$  и  $Ce^{3+}$  в этих кристаллах.

8. Из экспериментальных зависимостей коэффициента поглощения на длине волны накачки от ее плотности энергии оценены основные параметры фотодинамических процессов в кристаллах Ce:SAF и Ce,Yb:SAF, соответствующих различным длинам волн возбуждения: сечение поглощения из основного состояния ионов  $Ce^{3+}$ , сечение ионизации ионов  $Ce^{3+}$  из возбужденного 5d-состояния, сечение фотоионизации центров окраски, вероятность деструкции центров окраски, вероятность рекомбинации свободных носителей заряда, вероятность захвата свободных носителей заряда дефектами кристаллической решетки (вероятность образования центров окраски), концентрация центров окраски.

### **Цитированная литература:**

1. Семашко, В.В. Проблемы поиска новых твердотельных активных сред ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов спектра: роль фотодинамических процессов / В.В. Семашко // ФТТ. – 2005. – т.47. — вып.5. – С.1450-1454.

2. Omelkov, S.I. A luminescence spectroscopy and theoretical study of 4f–5d transitions of  $Ce^{3+}$  ions in  $SrAlF_5$  crystals / S.I. Omelkov, M.G. Brik, M.Kirm, V.A. Pustovarov, V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, S.I. Lobanov, L.I.Isaenko // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2011. — V.23. — N.10. — P.105501-105509.

3. Shimamura K. Advantageous growth characteristics and properties of SrAlF<sub>5</sub> compared with BaMgF<sub>4</sub> for UV/VUV nonlinear optical applications / K. Shimamura, E. G. Vllora, K. Muramatsu, N. Ichinose. // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V.275 – P. 128-134.

4. Henderson, E.W. Optical properties of RE ions in SrAlF<sub>5</sub> / E.W. Henderson, J.P.Meehan // Journal of Luminescence. – 1974. – V.8. – P. 415-427.

### **Список работ, опубликованных по теме диссертации**

A1. Юнусова, А.Н. Спектроскопия межконфигурационных  $4f \leftrightarrow 5d$  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. Кирышева // Учёные записки КГУ – Казань: КГУ. – 2010. – т.152. – кн.3. – с. 199-203

A2. Yunusova, A.N. Spectral-kinetic studies of SrAlF<sub>5</sub> doped by trivalent rare-earth ions / A.N.Yunusova, M.A.Marisov, V.V.Semashko, L.A.Nurtdinova, S.L.Korableva // Optics Communications. –2012. – V. 285 – pp. 3832–3836

A3. Yunusova, A.N. Site-selective spectroscopy of Ce<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions in double-doped SrAlF<sub>5</sub> crystals / A.N. Yunusova, V.V. Semashko, G.M. Safiullin, L.A. Nurtdinova, V.V. Pavlov, M.A. Marisov // Journal of Luminescence. –2014. – V. 145 – pp. 443–447

A4. Юнусова, А.Н. 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. Кирышева // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XIII Международная молодежная научная школа: сборник статей (Россия, Казань, 26-28 октября 2009) – Казань: КГУ. – 2009. – Вып. XIII. – С. 295-298

A5. Юнусова, А.Н. Спектрально-кинетические свойства кристалла SrAlF<sub>5</sub>, активированного ионами трехвалентного церия / А.Н. Юнусова, В.В. Семашко, А.К. Наумов, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, М.А. Марисов, Д.И. Целищев // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XI Международная молодежная научная школа: сборник статей (Россия, Казань, 25-27 октября 2007) – Казань: КГУ. – 2007. – Вып. XI. – С. 295-298

Аб. Юнусова, А.Н.. Спектроскопия кристаллов SrAlF<sub>5</sub>,

активированных трехвалентными редкоземельными ионами / В.К. Ягафаров, А.Н. Юнусова, В.В. Семашко, А.К.Наумов, С.Л. Кораблева, Л.А. Нуртдинова, М.А. Марисов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XV Международная молодежная научная школа: сборник статей (Россия, Казань, 24-26 октября 2011) – Казань: КГУ. – 2011. – Вып. XV. – С. 182-186

A7. Yunusova, A.N. Laser-related spectroscopy of  $Ce^{3+}$ :SrAlF<sub>5</sub> crystals / A.N.Yunusova, A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, M.A. Marisov // Abstracts and Program of XIV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, St. Petersburg, Russia October 18-21, 2010. – Th-O-39

A8. Yunusova, A.N. UV laser action in  $Ce^{3+}$ :SrAlF<sub>5</sub> crystal / A.N. Yunusova, V.V. Semashko, G.M. Safiullin, M.A. Marisov // Conference Program and Technical Digest of International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO) and Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT) 2013, Moscow, Russia June 18-22, 2013.

A9. Yunusova, A.N.  $Yb^{2+}$  and  $Yb^{3+}$  optical centers in double-doped  $Ce^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ :SrAlF<sub>5</sub> single crystals / A.N. Yunusova, V.V. Semashko, G.M. Safiullin, M.A. Marisov // Abstracts and Program of XV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, Kazan, Russia September 16-20, 2013. – P.122