

*На правах рукописи*



ПАВЛОВ Виталий Вячеславович

**ФОТОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ  $\text{LiCaAlF}_6$ ,  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$   
И  $\text{SrAlF}_5$ , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $\text{Ce}^{3+}$**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань — 2015

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 ФГАОУ ВПО  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
**Семашко Вадим Владимирович**

Официальные  
оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор кафедры  
общей физики ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный  
университет им. Н.П. Огарева»  
**Рябочкина Полина Анатольевна**

кандидат физико-математических наук, с.н.с. лаборатории  
квантовой памяти и коммуникаций Казанского квантового  
центра КНИТУ-КАИ  
**Герасимов Константин Игоревич**

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

Защита состоится «17» сентября 2015 г. в 15 ч. 20 мин. на заседании  
диссертационного совета Д.212.081.07 при ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет» по адресу: 420008. г. Казань ул. Кремлевская, д. 16а, ауд.  
110

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 ([krfu.ru](http://krfu.ru)).

Автореферат разослан « » июня 2015 г.

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



Камалова Д.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время имеется потребность в простых компактных перестраиваемых лазерах ультрафиолетовой (УФ) области спектра, обеспечивающих высокую однородность и малую расходимость пучка УФ излучения в совокупности с заданными временными и энергетическими характеристиками. Данные лазеры востребованы в системах мониторинга окружающей среды, системах безопасности, нано- и микротехнологиях, в инфокоммуникационных и энергосберегающих отраслях, в биомедицинских приложениях.

При этом широко используемые газовые лазеры и лазеры с нелинейным преобразованием частоты во многом не удовлетворяют требованиям практики. Так, например, излучение эксимерных лазеров, имея высокие энергетические характеристики, не перестраивается в широком диапазоне длин волн и обладает плохими пространственными характеристиками (высокая расходимость и неоднородность пучка). В свою очередь, лазеры с нелинейным преобразованием частоты являются крайне сложными с эксплуатационной точки зрения.

В то же время еще в 1977 году было показано, что одним из возможных путей решения имеющейся проблемы является использование твердотельных УФ лазеров, функционирующих на разрешенных по четности  $4f^{n-1}5d-4f^n$  ( $5d-4f$ ) переходах редкоземельных ионов, внедренных в широкозонные диэлектрические кристаллы [1]. К сожалению, на сегодняшний день известны лишь несколько твердотельных активных сред, пригодных для практического использования в лазерах УФ диапазона, оптические и лазерные свойства которых не подвержены существенной деградации в процессе эксплуатации.

Многочисленные исследования (см., например, [2]) показали, что основной причиной такой деградации, наблюдающейся для подавляющего большинства материалов, является одно- или многоступенчатая фотоионизация примесных ионов, приводящая к образованию свободных носителей заряда обоих знаков в соответствующих энергетических зонах кристаллических матриц с последующей их локализацией на дефектах решетки и образованием центров окраски. Итогом этих процессов являются дополнительные потери в активной среде, увеличивающие порог возбуждения генерации, ухудшающие энергетические характеристики существующих лазеров. Более того, они могут являться причиной, по которой лазерная генерация

наблюдается лишь в течение нескольких первых импульсов накачки или ее даже не удается возбудить во многих кажущихся перспективными активированных кристаллических материалах.

Поэтому исследования спектров фотоионизации примесных ионов в кристаллах актуальны не только с точки зрения фундаментальной науки, но и с точки зрения практики. Так, с одной стороны, исследование фотоионизации примесных ионов и последующих за ней фотодинамических процессов в активированных материалах позволяет расширить наши представления о взаимодействии оптического излучения с системой «активаторный ион – кристаллическая матрица», выявить закономерности и характеристики такого взаимодействия, а с другой – выработать практические рекомендации по химическому составу материалов, способов и условий их накачки, которые бы способствовали минимизации вредного влияния фотодинамических процессов.

**Целью диссертационной работы** является:

1. Исследование фотоэлектрических явлений и спектрально-кинетических характеристик сопутствующих им фотодинамических процессов в широкозонных диэлектрических кристаллах  $\text{LiCaAlF}_6$ ,  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiY}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ ,  $\text{SrAlF}_5$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , при их возбуждении в области электронных 4f-5d переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (диапазон длин волн 240 – 310 нм);

2. Выработка рекомендаций по оптимизации химического состава и условий оптической накачки церий-содержащих активных материалов для перестраиваемых УФ лазеров.

**Объектами исследований** диссертационной работы являлись перспективные материалы квантовой электроники УФ диапазона спектра – фторидные кристаллы  $\text{LiCaAlF}_6$ ,  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiY}_{0,5}\text{Lu}_{0,5}\text{F}_4$ ,  $\text{SrAlF}_5$ , активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . С целью апробации новых методик измерения также исследовался кристалл  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ .

**Задачи** диссертационной работы состояли в следующем:

1. Создание экспериментальной установки, реализующей две методики исследования фотопроводимости активированных диэлектрических кристаллов – методику с накладными электродами и резонансную СВЧ методику с широкополосным квадратурным смесителем;

2. Проведение экспериментов по изучению фотоэлектрических явлений в исследуемых церий-активированных кристаллах, возникающих при резонансном 4f-5d возбуждении ионов  $Ce^{3+}$  с помощью реализованной установки и определение природы возникновения фотопроводимости исследуемых кристаллов в области длин волн возбуждения 240 – 310 нм;

3. Определение оптимальной длины волны накачки исследуемых кристаллов и роли соактиваторных ионов  $Yb^{3+}$  и  $Yb^{2+}$  на протекающие фотодинамические процессы.

**Научная новизна** заключается в следующем:

1. Впервые проведены комплексные исследования фотоэлектрических явлений и связанных с ними фотодинамических процессов в кристаллах  $LiCaAlF_6$ ,  $LiLuF_4$ ,  $LiYF_4$ ,  $LiY_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ ,  $SrAlF_5$ , активированных ионами  $Ce^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , с использованием комбинации методов оптической, лазерной и диэлектрической спектроскопии;

2. Впервые были оценены времена жизни электронов в зоне проводимости, образующихся при фотоионизации ионов  $Ce^{3+}$  в исследованных фторидных кристаллах, и изучены изменения поляризуемости кристаллов при резонансном 4f-5d возбуждении ионов  $Ce^{3+}$ ;

3. Впервые по результатам исследований кинетики 5d-4f люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  и нелинейного поглощения церий-активированных кристаллов  $LiLuF_4$ ,  $LiYF_4$ ,  $LiY_{0,5}Lu_{0,5}F_4$ ,  $SrAlF_5$  определены основные параметры фотодинамических процессов и их спектральные зависимости в диапазоне 240 – 310 нм: сечение фотоионизации ионов  $Ce^{3+}$  из возбужденного 5d-состояния, сечение фотоионизации центров окраски, сечение рекомбинации носителей заряда через возбужденные 5d-состояния ионов церия  $Ce^{3+}$ , сечение захвата электронов дефектами решетки;

4. Показано, что немонотонный характер спектров одно- и многофотонной фотоионизации ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ,  $LiCaAlF_6$  и  $LiY_xLu_{1-x}F_4:Ce^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) обусловлен электронными переходами на состояния смешанных конфигураций активаторных ионов, локализованные вблизи или внутри зоны проводимости матрицы-основы.

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

1. Создана резонансная СВЧ установка с широкополосным квадратурным балансным смесителем, реализующая бесконтактный метод исследования фотодиэлектрического эффекта в активированных кристаллах и позволяющая исследовать динамику фотоиндуцированных процессов с 5-наносекундным временным разрешением;

2. Разработана оригинальная методика исследования фотоиндуцированных процессов в церий-активированных материалах по спектральным и энергетическим зависимостям кинетики 5d-4f люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ;

3. Выработаны рекомендации по выбору условий накачки исследованных активированных материалов для повышения их фотохимической стабильности и улучшения энергетических и эксплуатационных характеристик УФ лазеров на их основе.

**Методы исследования.** В настоящей диссертационной работе использовались традиционные методы оптической спектроскопии по исследованию спектров поглощения и люминесценции кристаллов, кинетики люминесценции примесных ионов, методы лазерной спектроскопии по регистрации нелинейного поглощения активированных кристаллов и методы диэлектрической спектроскопии по исследованию фотопроводимости, такие как резонансный СВЧ метод и метод с накладными электродами.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Исследования рекомбинационного вклада в кинетику 5d-4f люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  позволяют оценить численные значения параметров фотодинамических процессов, таких как сечение фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из возбужденного 5d-состояния, сечение фотоионизации центров окраски, сечение рекомбинации через возбужденные 5d-состояния ионов церия  $\text{Ce}^{3+}$ , сечение захвата электронов дефектами решетки;

2. Изменение поляризуемости исследуемых в работе церий-активированных кристаллов при возбуждении в диапазоне длин волн 240 – 310 нм обусловлено межконфигурационными 4f-5d переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а не процессами поглощения центрами окраски излучения возбуждения;

3. Немонотонный характер спектров одно- и многофотонной фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LiCaAlF}_6$  и  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) обусловлен электронными переходами на состояния смешанных конфигураций активаторных ионов, локализованные вблизи или внутри зоны проводимости матрицы-основы;

4. Соактивация ионами  $\text{Yb}^{3+}$  исследуемых в работе кристаллов не приводит к уменьшению времени жизни свободных носителей заряда в соответствующих энергетических зонах матрицы-основы, а только уменьшает концентрацию и среднее время жизни ансамбля долгоживущих центров окраски, индуцированных УФ излучением возбуждения.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена тщательным планированием и постановкой экспериментов, использованием современного поверенного экспериментального оборудования, хорошо себя зарекомендовавших методик, корректной апробацией вновь созданной экспериментальной установки, а также соответствием полученных данных теоретическим и экспериментальным результатам независимых исследований, опубликованных в научной литературе. Кроме того, результаты исследования докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня и опубликованы в ведущих реферируемых российских и зарубежных журналах.

**Апробация работы** производилась на 11 международных и 1 всероссийской конференциях, названия и места проведения которых представлены в списке работ, опубликованных по теме диссертации [A7 – A18].

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в шести статьях [A1 – A6] в рекомендованных ВАК журналах и в двенадцати сборниках тезисов и материалов конференций [A7 – A18].

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных по теме диссертации; участии в обсуждении и постановке целей и задач исследования; в реализации экспериментального комплекса, позволяющего исследовать фотодиэлектрический эффект в активированных диэлектрических кристаллах как традиционным методом с накладными электродами, так и резонансным СВЧ методом; в проведении экспериментальных исследований методами оптической, лазерной и диэлектрической спектроскопии и анализе экспериментальных данных с

применением методов математического моделирования; в интерпретации полученных результатов и выработке рекомендации по оптимизации условий оптической накачки церий-содержащих материалов.

Неоценимая помощь при проведении диссертационных исследований была оказана руководителем работы Семашко В.В., которому принадлежит участие в постановке задачи исследования, обсуждении экспериментальных результатов. Соавторы совместных публикаций Кораблева С.Л., Марисов М.А. и Гордеев Е.Ю. синтезировали исследуемые в работе фторидные кристаллы. Соавторы Ефимов В.Н. и Рахматуллин Р.М. участвовали в создании резонансной СВЧ установки. Соавторы Гориева В.Г. и Ивойлов Н.Г. оказали содействие в проведении экспериментов по рентгенофлуоресцентному анализу выращенных образцов. Соавтором Юнусовой А.Н. были проведены эксперименты по исследованию спектроскопических свойств кристаллов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ . Соавтором Нуртдиновой Л.А. проведены исследования спектров поглощения кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита в ВУФ области спектра и оказано содействие в интерпретации экспериментальных результатов.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка авторских публикаций по теме диссертации и списка литературы, включающего 131 наименование. Объем диссертационной работы составляет 153 страницы, включая 66 рисунков и 5 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** приведен литературный обзор, обобщающий сведения об основных фотодинамических процессах, индуцируемых в активированных кристаллах при внешнем оптическом воздействии. Описано их влияние на оптические, лазерные и диэлектрические свойства активированных кристаллов. В заключении главы перечислены основные методы оптической и диэлектрической спектроскопии, успешно применяемые при исследовании процессов фотоионизации примесных ионов в диэлектрических кристаллах. Показано, что методы оптической спектроскопии не позволяют напрямую исследовать появление свободных электронов в зоне проводимости. Поэтому для адекватного описания индуцированных УФ излучением накачки фотодинамических процессов в церий-активированных



кристаллах, и особенно процессов фотоионизации в них примесных ионов, необходимо использовать комбинацию методов оптической и диэлектрической спектроскопии.

Применимость методов диэлектрической спектроскопии для исследования фотодинамических процессов в активированных кристаллах обусловлена фотодиэлектрическим эффектом, который заключается в изменении диэлектрической проницаемости среды ( $\varepsilon^* = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2$ ) под действием электромагнитного излучения. Изменение мнимой части диэлектрической проницаемости  $\delta\varepsilon_2$  связано с фотопроводимостью кристалла – образованием свободных носителей заряда в энергетических зонах матрицы-основы. В свою очередь, изменения действительной части диэлектрической проницаемости  $\delta\varepsilon_1$  кристалла в результате воздействия на него внешнего электромагнитного излучения обусловлены изменением поляризуемости всего кристалла.

Во **второй главе** приведен обзор кристаллохимических свойств кристаллов  $\text{LiLuF}_4$ ,  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{LiY}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{F}_4$ ,  $\text{SrAlF}_5$ ,  $\text{LiCaAlF}_6$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , описаны особенности их выращивания и подготовки для исследования. Также в главе приведено описание технических особенностей применяемых методов оптической и диэлектрической спектроскопии. Особое внимание уделено реализованной в рамках диссертационных исследований резонансной СВЧ установке в 8-миллиметровом диапазоне длин волн.

Особенностью реализованной СВЧ установки, по сравнению с имеющимися аналогами, является то, что она позволяет с 5-наносекундным временным разрешением разделить и одновременно регистрировать сигнал от изменения поляризуемости кристалла  $\delta\varepsilon_1$  и сигнал фотопроводимости  $\delta\varepsilon_2$ .

Результаты апробации реализованной резонансной СВЧ установки приведены в **третьей главе** на примере исследования фотопроводимости кристалла  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ . Для этого результаты, полученные с помощью резонансной СВЧ установки, сравнивались с результатами исследования данного кристалла традиционным методом измерения фотопроводимости с помощью накладных электродов, заключающегося в непосредственном измерении величины фототока, протекающего через измерительную ячейку с образцом.

В результате успешной апробации экспериментальной СВЧ установки был зарегистрирован спектр фотопроводимости кристалла  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  в диапазоне длин волн 240 – 280 нм, соответствующий одноступенчатому электронному переходу примесных ионов  $Ce^{3+}$  с 4f-состояния на возбужденные 5d-состояния, локализованные в зоне проводимости матрицы. Также было показано, что реализованная резонансная СВЧ установка позволяет избежать тех артефактов, которые возникают при измерении фотопроводимости с помощью накладных электродов.

**Четвертая глава** содержит результаты исследования фотодинамических процессов в исследуемых фторидных кристаллах, полученные методами оптической, лазерной и диэлектрической спектроскопии. Описание исследований фотодинамических процессов построено таким образом, чтобы с каждым последующим объектом исследования добавлять в рассмотрение все более новые процессы с участием носителей заряда.

Первым объектом исследования был выбран кристалл  $LiCaAlF_6$ , активированный ионами  $Ce^{3+}$ . По данным ранее проведенных оптических исследований [3] в данном кристалле при резонансном 4f-5d возбуждении ионов  $Ce^{3+}$  процессы поляризации (образования центров окраски) практически отсутствуют. Поэтому его спектр фотопроводимости в основном должен определяться только процессами ступенчатой фотоионизации примесных ионов.

Исследования кристалла  $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$  с помощью резонансной СВЧ установки в диапазоне длин волн возбуждения 240 – 290 нм показали, что среднее время жизни свободных электронов в зоне проводимости составляет около 10 нс, а время восстановления начальной поляризуемости кристалла после воздействия лазерным излучением составляет порядка нескольких сотен наносекунд. Обнаружено, что спектральная зависимость изменения действительной части проницаемости  $\delta\varepsilon_1(\lambda)$  под действием лазерного излучения повторяет спектр поглощения ионов  $Ce^{3+}$ . На этом этапе был сделан вывод о том, что межконфигурационные 4f-5d переходы ионов церия вносят основной вклад в изменение поляризации кристалла. Вид спектра фотоионизации ионов  $Ce^{3+}$  из возбужденного 5d-состояния определялся из отношения спектра фотопроводимости  $\delta\varepsilon_2(\lambda)$  к спектру  $\delta\varepsilon_1(\lambda)$ . Основываясь на сравнении спектра поглощения кристалла  $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$  со спектром  $\delta\varepsilon_2(\lambda)/\delta\varepsilon_1(\lambda)$  (рисунок 1), было

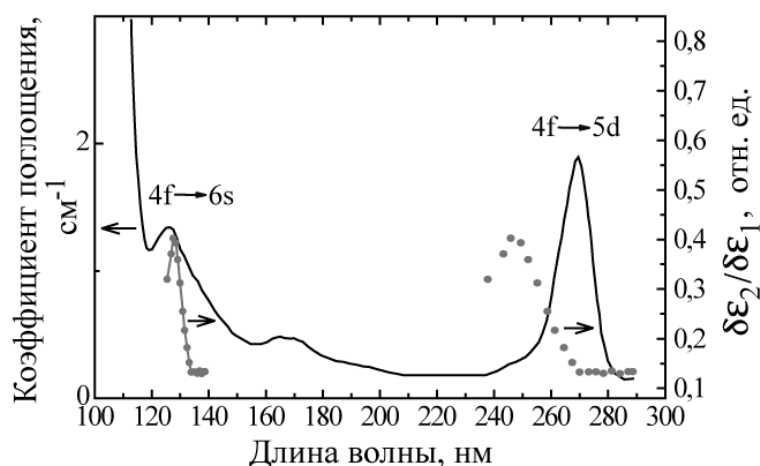


Рисунок 1 – Сравнение неполяризованного спектра поглощения кристалла  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$  [3] со спектральной зависимостью отношения  $\delta\epsilon_2(\lambda)/\delta\epsilon_1(\lambda)$ , сдвинутого в коротковолновую область спектра на величину равную энергии низкоэнергетического 5d-состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$

установлено, что облучение кристалла  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$  в области длин волн возбуждения 240 – 290 нм приводит к двухступенчатой фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в результате последовательных электронных переходов  $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6s$ . При этом состояние 6s-конфигурации локализованы в зоне проводимости матрицы-основы.

Для выявления вклада процессов фотоионизации центров окраски при формировании сигнала фотопроводимости исследовались кристаллы  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ), активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , в которых под действием УФ излучения происходит интенсивный процесс образования наведенных центров окраски [4].

С использованием резонансной СВЧ установки было установлено, что среднее время жизни свободных электронов, индуцируемых в кристаллах  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) и  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5$ ) под действием излучения возбуждения в области длин волн 240 – 310 нм, составляет около 10 нс. При этом затухание сигнала от изменения поляризуемости кристалла  $\delta\epsilon_1$  формально может быть представлено в виде двух составляющих. Короткоживущая компонента характеризуется временем затухания порядка нескольких сотен наносекунд и не зависит от допирования кристалла ионами иттербия. Время затухания долгоживущей компоненты уменьшается примерно в два раза при дополнительной соактивации кристаллов ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , что связано с уменьшением концентрации и времени жизни долгоживущих центров окраски. Так же, как и в случае кристалла  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$  обнаружено, что межконфигурационные 4f-5d переходы ионов церия в кристаллах

$\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) вносят основной вклад в изменение поляризации кристалла, больший, чем процессы поглощения центрами окраски излучения возбуждения.

Для определения природы возникновения фотопроводимости кристаллов  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) и  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5$ ) при их возбуждении на длинах волн, резонансных к 4f-5d переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , использовался вновь разработанный метод, основанный на математическом анализе кинетики 5d-4f люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  [A1, A2]. Основная идея метода заключается в исследовании вклада рекомбинационной составляющей в неодноэкспоненциальной кинетике 5d-4f люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Путем математического моделирования кинетик 5d-4f люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , зарегистрированных при различных длинах волн возбуждающего излучения, были определены спектральные зависимости сечения фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из возбужденных 5d-состояний и сечения ионизации центров окраски для кристаллов  $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$ . Анализ полученных результатов показывает, что полоса в зарегистрированных спектрах фотопроводимости с максимумом на 265 нм обусловлена двухступенчатой фотоионизацией ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в результате последовательных переходов  $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6s$ , при этом состояние 6s-конфигурации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  локализовано в зоне проводимости (рисунок 2). Нарастание спектра фотопроводимости в коротковолновой области интерпретируется как результат двух процессов: фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  непосредственно в зону проводимости и деструкции (фотоионизации) центров окраски. Было также установлено, что соактивация кристаллов  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , которая повышает их фотохимическую стабильность, никак не влияет на вид спектров фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в заданном спектральном диапазоне.

Однако не для всех церий-активированных фторидных кристаллов метод соактивации ионами  $\text{Yb}^{3+}$  является эффективным с точки зрения уменьшения негативного влияния фотодинамических процессов на лазерную генерацию. Это связано с тем, что в некоторых кристаллах примесный ион иттербия может входить в кристаллическую решетку как в трехвалентном, так и двухвалентном состоянии. Влияние ионов  $\text{Yb}^{2+}$  на фотодинамические процессы исследовалось на примере кристаллов  $\text{SrAlF}_5$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+/2+}$ . Эксперименты

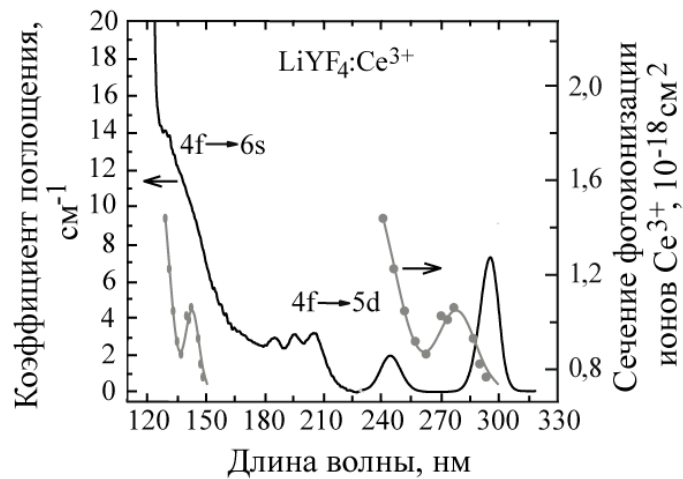


Рисунок 2 – Сравнение спектра поглощения кристалла  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$  и спектра фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из возбужденного 5d-состояния, сдвинутого в коротковолновую область спектра на величину, равную энергии низкоэнергетического 5d-состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$

проводились в спектральном диапазоне 240 – 280 нм. Было установлено, что в кристаллах  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  среднее время жизни свободных носителей заряда составляет около 8 нс, а время восстановления начальной поляризуемости исследуемых кристаллов – порядка нескольких сотен наносекунд. Обнаружено, что зарегистрированный спектр  $\delta\epsilon_1(\lambda)$  качественно согласуется со спектром поглощения исследуемых кристаллов. Поэтому, как и ранее, можно утверждать, что основной вклад в изменение поляризуемости кристалла вносят межконфигурационные переходы ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ .

Для интерпретации спектра фотопроводимости  $\delta\epsilon_2(\lambda)$  использовался метод, основанный на математическом анализе нелинейного поглощения излучения возбуждения. В результате моделирования зарегистрированных спектральных зависимостей коэффициента поглощения кристаллов от плотности энергии возбуждения были определены спектры сечения фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из возбужденных 5d-состояний и сечения ионизации центров окраски для кристаллов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ . Полученные результаты моделирования позволили установить, что спектр фотопроводимости кристаллов  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  в диапазоне длин волн возбуждения 240 – 280 нм обусловлен двумя процессами: двухступенчатой фотоионизацией ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и одноступенчатой деструкцией (фотоионизацией) центров окраски. При этом процессы фотоионизации ионов  $\text{Yb}^{2+}$  не дают вклад в фотопроводимость образцов в исследуемом спектральном диапазоне. Основываясь на исследованиях фотопроводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ ,

активированных ионами  $\text{Yb}^{2+}$  [5], можно предположить, что в кристалле  $\text{SrAlF}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  фотоионизация ионов  $\text{Yb}^{2+}$  наблюдается при более коротковолновом возбуждении.

В **заключении** приводятся основные результаты работы, а также формулируются следующие выводы:

1. Результаты, получаемые комбинированием методов оптической и диэлектрической спектроскопии, взаимно дополняют друг друга, позволяют адекватно описать протекающие фотодинамические процессы в активированных диэлектрических кристаллах в условиях интенсивного УФ возбуждения и оценить численные значения их основных параметров;

2. Немонотонный характер спектров одно- и многофотонной фотоионизации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LiCaAlF}_6$  и  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) обусловлен электронными переходами на состояния смешанных конфигураций активаторных ионов, локализованные вблизи или внутри зоны проводимости матрицы-основы;

3. Соактивация кристаллов  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) и  $\text{SrAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$  ионами  $\text{Yb}^{3+}$  приводит к уменьшению концентрации и эффективного времени жизни ансамбля долгоживущих центров окраски, при этом существенные изменения времени жизни свободных носителей заряда в энергетических зонах кристаллов не наблюдаются;

4. Для увеличения эффективности лазерной генерации кристалл  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$  желательно накачивать излучением с длиной волны, превышающей 270 нм, а кристаллы  $\text{LiY}_x\text{Lu}_{1-x}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) – в спектральном диапазоне 290 – 300 нм.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

A1. Павлов, В.В. Новый метод исследования спектров поглощения из возбужденных состояний и фотодинамические процессы в кристаллах  $\text{LiLuF}_4$  и  $\text{LiYF}_4$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  / В.В. Павлов, М.А. Марисов, В.В. Семашко, А.К. Наумов // Ученые записки Казанского университета. – 2010. – Т. 152. – С. 119-124

A2. Pavlov, V.V. A new technique of the excited-state photoionization studies in  $\text{Ce}:\text{LiYF}_4$  and  $\text{Ce}:\text{LiLuF}_4$  crystals / V.V. Pavlov, M.A. Marisov, V.V. Semashko, A.S. Nizamutdinov, L.A. Nurtdinova, S.L. Korableva // Journal of Luminescence. – 2013. – V. 133. – P. 73-76

- A3. Pavlov, V.V. Investigation of the photoionization of  $Ce^{3+}$  ions in YAG crystal by microwave resonant technique / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, R.M. Rakhmatullin, V.N. Efimov, S.L. Korableva, L.A. Nurtdinova, M.A. Marisov, V.G. Gorieva // JETP Letters. – 2013. – V. 97. – P. 1-4
- A4. Pavlov, V.V. EPR, optical, and dielectric spectroscopy of Er-doped cerium dioxide nanoparticles / R.M. Rakhmatullin, I.N. Kurkin, V.V. Pavlov, and V.V. Semashko // Phys. Status Solidi B. – 2014. – V. 8 – P. 1545–1551
- A5. Pavlov, V.V. Photoconductivity and photodielectric effect in  $LiY_{1-x}Lu_xF_4$  crystals doped with  $Ce^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  ions / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, R.M. Rakhmatullin, S.L. Korableva // Optics and Spectroscopy. – 2014. – V. 116. – P. 739-742
- A6. Pavlov, V.V. Photoconductivity of  $SrAlF_5$  crystals doped with  $Ce^{3+}$  ions / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, A.N. Yunusova, M.A. Marisov // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – V. 560. – P. 012013
- A7. Павлов, В.В. Исследование спектров поглощения из возбужденных 5d-состояний ионов  $Ce^{3+}$  в кристалле  $LiLuF_4$  / В.В. Павлов, М.А. Марисов, В.В. Семашко, А.К. Наумов, С.Л. Кorableва, А.С. Низамутдинов // Труды VI Международной конференции молодых ученых и специалистов “Оптика-2009”, Санкт-Петербург, Россия. – 2009. – С. 45-48
- A8. Павлов, В.В. Исследование фотодинамических процессов 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. Кorableва, А.С. Низамутдинов // Сборник статей XIII Международной молодежной научной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Казань, Россия. – 2009. – С. 202-205
- A9. Pavlov, V.V. ESA and activator ions photoionization spectra investigations of Ce:YLF and Ce:LiLuF<sub>4</sub> single crystals / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, L.A. Nurtdinova, A.S. Nizamutdinov // Abstracts and Program of XIV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, St. Petersburg, Russia. – 2010. – We-P-46. – P. 116-117
- A10. Pavlov, V.V. Excited-state photoionization processes in Ce-doped crystals / V.V. Pavlov, M.A. Marisov, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, A.S. Nizamutdinov, L.A. Nurtdinova // Abstracts and Program of 16<sup>th</sup> International Conference on Luminescence & Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL 2011), Ann Arbor, MI, USA. – 2011. – TuQ2
- A11. Павлов, В.В. Исследования спектров фотоионизации ионов  $Ce^{3+}$  в кристаллах резонансной СВЧ методикой / В.В. Павлов, В.В. Семашко, Р.М. Рахматуллин, В.Н. Ефимов, А.С. Низамутдинов, Л.А. Нуртдинова, С.Л. Кorableва // Сборник статей XV Международной молодежной научной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Казань, Россия. – 2011. – С. 187-190
- A12. Павлов, В.В. Исследование спектров фотоионизации примесных ионов резонансной СВЧ методикой / В.В. Павлов, В.В. Семашко, Р.М. Рахматуллин, В.Н. Ефимов, М.А. Марисов, В.Г. Гориева, О.А. Морозов, С.А. Шнайдемман // Сборник тезисов Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика.СПб», Санкт-Петербург, Россия. – 2012. – С. 163-164
- A13. Pavlov, V.V. One- and two-step photoionization spectra of  $Ce^{3+}$  ions in YAG crystal / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, R.M. Rakhmatullin, A.K. Naumov // Abstracts of the Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk, Poland. – 2013. – O6. P. 55

A14. Pavlov, V.V. Photodynamic processes in  $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$  crystals activated  $\text{Ce}^{3+}$  ions / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, R.M. Rakhmatullin, S.L. Korableva, L.A. Nurtdinova // Abstract Book of 18<sup>th</sup> International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'13), Fuzhou, China. – 2013. – P. 105

A15. Pavlov, V.V. Photoconductivity and photodielectric effect in  $\text{LiY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_4$  crystals doped by  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, R.M. Rakhmatullin, S.L. Korableva, L.A. Nurtdinova // Abstracts and Program of XV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, Kazan, Russia. – 2013. – TuII-14. – P. 70

A16. Pavlov, V.V. Transient responses of the dielectric permittivity of  $\text{LiLuF}_4$  crystals doped by  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, R.M. Rakhmatullin, S.L. Korableva // Proceedings of XVI International Youth Scientific School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications" (School-2013), Kazan, Russia. – 2013. – P. 71-72

A17. Pavlov, V.V. Photoinduced processes in  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{SrAlF}_5$  crystal / V.V. Pavlov, V.V. Semashko, A.N. Yunusova, M.A. Marisov // Proceedings of XVII International Youth Scientific School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications" (School-2014), Kazan, Russia. – 2014. – P. 66-68

A18. Павлов, В.В. Фотопроводимость и фотодиэлектрический эффект в кристаллах, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  / В.В. Павлов, В.В. Семашко, Р.М. Рахматуллин, С.Л. Кorableva // Сборник трудов 13-й Международной научной конференции-школы "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение", Саранск, Россия. – 2014. – С. 127

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang, K. H. UV fluorescence of cerium-doped lutetium and lanthanum trifluorides, potential tunable coherent sources from 2760 to 3220 Å / K. H. Yang, J. A. DeLuca // Appl. Phys. Lett. – 1977. – V. 31, N 9. – P. 594-596

2. Hamilton, D. S. Trivalent cerium doped crystals as tunable system. Two bad apples / D.S. Hamilton // Tunable Solid-State Lasers / P. Hammerling, A. B. Budgor and A. Pinto eds. – Berlin: Springer-Verlag, 1985. – P. 80-90

3. Semashko, V. V. The Excited State Absorption from the 5d-States of  $\text{Ce}^{3+}$  Ions in  $\text{LiCaAlF}_6$  Crystals / V. V. Semashko, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, A. K. Naumov, B. M. Galjautdinov, A. C. Cefalas, Z. Kollia, E. Sarantopoulou // Proc. of SPIE, Photon Echo and Coherent Spectroscopy'97 (29 June-4 July 1997, Yoshkar-Ola, Russia) - 1997 - V.3239. - P. 240-245

4. Laroche, M. Beneficial effect of  $\text{Lu}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions in UV laser materials/ M. Laroche, S. Girard, R. Moncorge, M. Bettinelli, R. Abdulsabirov, V. Semashko // Optical Materials. – 2003. – V. 22. – P. 147-154

5. Moine, B. Luminescence and photoionization processes of  $\text{Yb}^{2+}$  in  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  / B. Moine, B. Courtois, C. Pedrini // Journal de Physique. – 1989. – V. 50. – P. 2105-2119