

УДК 535.34, 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНОГО КРИСТАЛЛА Er:LiKYF<sub>5</sub>Вилейшикова Е.В.<sup>1</sup>, Лойко П.А.<sup>2</sup>, Хайдуков Н.М.<sup>3</sup>, Юмашев К.В.<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет

Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>KTH – Royal Institute of Technology

Stockholm, Sweden

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Москва, Россия

Кристаллы сложных фторидов K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> и LiKYF<sub>5</sub>, активированных ионами редкоземельных элементов RE<sup>3+</sup> = Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> и др., известны как перспективные лазерные среды, характеризующиеся относительно большими временами жизни редкоземельных ионов в возбужденных состояниях и высоким квантовым выходом люминесценции [1,2]. Структурные особенности этих фторидных соединений позволяют достигать высоких концентраций оптически активных ионов RE<sup>3+</sup>, вплоть до получения стехиометрических составов, например K<sub>2</sub>ErF<sub>5</sub> и LiKErF<sub>5</sub> [3], без значительного концентрационного тушения люминесценции. В совокупности с относительно невысокими максимальными энергиями в фоновом спектре (~440 см<sup>-1</sup>), и, следовательно, низкими вероятностями безызлучательных переходов для ионов RE<sup>3+</sup>, возникают благоприятные условия для разработки лазерных материалов на их основе.

Кристаллическая структура LiKYF<sub>5</sub> относится к моноклинной сингонии (пр. гр. P2<sub>1</sub>/c) и обеспечивает низкосимметричную координацию ионов Y<sup>3+</sup>/RE<sup>3+</sup> (симметрия локального окружения C<sub>1</sub>). В таких кристаллографических позициях ионы RE<sup>3+</sup> характеризуются широкими спектральными полосами и высокими пиковыми значениями поперечных сечений в спектрах поглощения и вынужденного испускания [1].

В настоящей работе исследованы спектроскопические свойства лазерных кристаллов LiKYF<sub>5</sub>, активированных ионами Er<sup>3+</sup>. Концентрационный ряд кристаллов LiKY<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>F<sub>5</sub> синтезирован в гидротермальных условиях методом прямого температурного градиента в результате реакции водного раствора, содержащего 20–30 мол. % KF и 5 мол. % LiF, с оксидами (1-x)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где x = 0.02, 0.05, 0.1, 1.0. Синтез осуществлялся при температуре в зоне синтеза T ~ 750 K, при давлении ~100-150 МПа в течение ~200 ч. В результате были получены кристаллы объемом ~0.5 см<sup>3</sup>, из которых были изготовлены экспериментальные образцы в виде произвольно ориентированных кристаллических пластин толщиной ~1-2 мм.

На рис. 1 приведен спектр поперечного сечения поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  в области длин волн 690 – 990 нм, соответствующей переходу  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$

ионов Er<sup>3+</sup>, зарегистрированный для образца LiKY<sub>0.9</sub>Er<sub>0.1</sub>F<sub>5</sub>. Данная полоса использовалась для возбуждения люминесценции в образцах излучением лазерного InGaAs диода. Отметим, что максимум значения  $\sigma_{\text{abs}} = 0.47 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup> достигается на длине волны 970.5 нм с FWHM = 1.8 нм. В области длин волн 1450–1650 нм расположена еще одна интенсивная полоса поглощения ионов Er<sup>3+</sup> (рис. 2) с максимумом на длине волны 1524.0 нм ( $\sigma_{\text{abs}} = 0.55 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>), которая может быть использована для осуществления резонансного возбуждения ионов Er<sup>3+</sup> на переходе  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ .

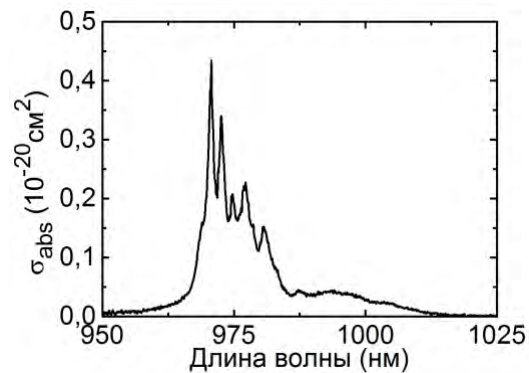


Рисунок 1 – Спектр поглощения кристалла 10 at.% Er<sup>3+</sup>:LiKYF<sub>5</sub> в области 950-1025 нм

Спектральная зависимость поперечных сечений вынужденного испускания  $\sigma_{\text{SE}}$  для перехода  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , соответствующего излучению в области длин волн ~1.47-1.65 мкм, были получены при помощи метода соответствия [4]:

$$\sigma_{\text{SE}}(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \frac{Z_1}{Z_2} \exp\left(-\frac{hc/\lambda - E_{\text{ZL}}}{kT}\right),$$

$$Z_m \approx \sum_k \exp(-E_k^m / kT), \quad (1)$$

где  $E_k^m$  – энергии Штарковских подуровней для основного ( $m = 1, ^4I_{15/2}$ ) и возбужденного ( $m = 2, ^4I_{13/2}$ ) состояний [1],  $E_{\text{ZL}}$  – различие энергий между нижними подуровнями обоих мультиплетов,  $Z_m$  – статистические коэффициенты заселенности мультиплетов,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура (293 K),  $c$  – скорость света,  $\lambda$  – длина волны излучения.

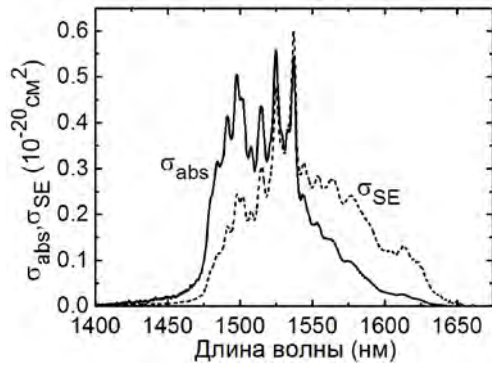


Рисунок 2 – Спектры поперечных сечений поглощения  $\sigma_{abs}$  и вынужденного испускания  $\sigma_{SE}$ , соответствующих переходам  ${}^4I_{15/2} \leftrightarrow {}^4I_{11/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в кристалле  $LiKYF_5$

Результаты, полученные для кристалла  $LiKY_{0.9}Er_{0.1}F_5$ , приведены на рис. 2. Максимальное значение поперечного сечения вынужденного испускания  $\sigma_{SE} = 0.61 \times 10^{-20} \text{ см}^2$  достигается на длине волны 1537.1 нм.

С целью определения времен жизни возбужденных состояний ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах  $LiKYF_5$  были зарегистрированы кинетические характеристики затухания люминесценции в ближней ИК области. Измерения проводились для кристаллов  $LiKY_{0.98}Er_{0.02}F_5$  на длине волны возбуждения в 960 нм (рис. 3). Время затухания люминесценции из состояния  ${}^4I_{11/2}$ , измеренное на длине волны ~1020 нм, составляет  $\tau_{exp} = 1.56$  мс. Затухание люминесценции из состояния  ${}^4I_{13/2}$  регистрировалось на длине волны ~1540 нм,  $\tau_{exp} = 7.1$  мс.

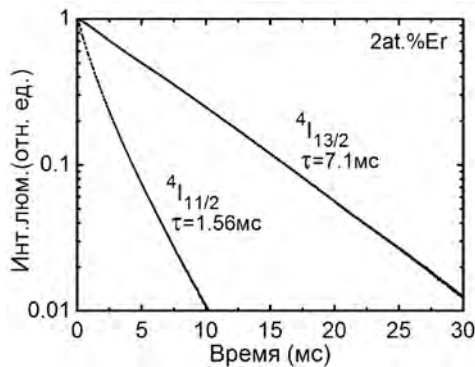


Рисунок 3 – Кинетика затухания люминесценции ионов  $Er^{3+}$  из состояний  ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  для кристалла 2 at.%  $Er^{3+}:LiKYF_5$

Радиационное время жизни  $\tau_{rad}$  состояния  ${}^4I_{13/2}$  было оценено при помощи модифицированного метода соответствия [4]:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{Z_2}{Z_1} \frac{e^{-hc/(kT\lambda_{zL})}}{\int \lambda^{-4} \sigma_{abs}(\lambda) e^{-hc/(kT\lambda_{zL})} d\lambda}, \quad (2)$$

где  $n$  – показатель преломления кристалла,  $\lambda_{zL}$  – длина волны, соответствующая переходу между нижними Штарковскими подуровнями основ-

ного ( ${}^4I_{15/2}$ ) и возбужденного ( ${}^4I_{13/2}$ ) состояний. Радиационное время жизни составляет  $10.5 \pm 0.5$  мс.

Для лазерного перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  были определены спектральные зависимости поперечных сечений усиления:

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{SE}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda). \quad (3)$$

Здесь  $\beta = N_2/N_0$  – параметр, характеризующий инверсию населенностей, где  $N_2$  и  $N_0$  – объемная концентрация ионов  $Er^{3+}$  в возбужденном состоянии ( ${}^4I_{13/2}$ ) и полная объемная концентрация ионов  $Er^{3+}$  в кристалле, соответственно. Результаты, полученные при различных значениях  $\beta$ , приведены на рис. 4.

В условиях низкой инверсии населенностей ( $\beta < 0.1$ ) в спектре усиления наблюдается максимум в области длины волны 1623 нм. С увеличением параметра  $\beta$  вплоть до значения 0.5, спектр усиления распространяется в коротковолновую область спектра, в котором появляется несколько локальных максимумов при ~1614 нм, 1579 нм и 1565 нм.

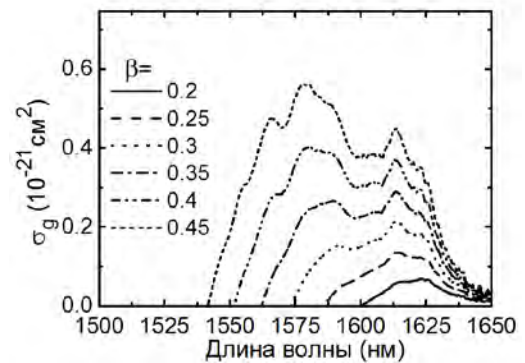


Рисунок 4 – Спектры поперечных сечений усиления  $\sigma_g$  для кристалла  $Er^{3+}:LiKYF_5$ , соответствующие переходу  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

Таким образом, кристаллы  $Er^{3+}:LiKYF_5$  обладают относительно большим временем жизни ионов  $Er^{3+}$  на верхнем лазерном уровне и высокими значениями поперечных сечений поглощения и вынужденного испускания для перехода  ${}^4I_{15/2} \leftrightarrow {}^4I_{11/2}$ , что делает их перспективными для разработки лазеров с резонансной накачкой, генерирующих в условно безопасной для глаз спектральной области 1.5–1.6 мкм. Соактивация кристаллов  $LiKYF_5$  ионами  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  перспективна для получения up- и down-конверсионных материалов [3].

1. A. Smith, J.P. Martin, M.J. Sellars, N.B. Manson, A.J. Silversmith, B. Henderson. Site selective excitation, upconversion and laser operation in  $Er^{3+}:LiKYF_5$  // Opt. Commun. – 2001. – Vol. 188, No. 1. – P. 219-232.
2. P.A. Loiko, E.V. Vilejshikova, N.M. Khaidukov, M.N. Brekhovskikh, X. Mateos, M. Aguiló, K.V. Yumashev. Judd–Ofelt

modeling, stimulated-emission cross-sections and non-radiative relaxation in Er: K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> crystals // J. Lumin. – 2016. – Vol. 180. – P. 103-110.

3. P.A. Loiko, N.M. Khaidukov, J. Méndez-Ramos, E.V. Vilejshikova, N.A. Skoptsov, K.V. Yumashev. Up- and down-conversion

emissions from Er<sup>3+</sup> doped K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> and K<sub>2</sub>YbF<sub>5</sub> crystals // J. Lumin. – 2016. - Vol. 170. - P. 1-7.

4. A.S. Yasyukevich, V.G. Shcherbitskii, V.É. Kisel', A.V. Mandrik, N.V. Kuleshov. Integral method of reciprocity in the spectroscopy of laser crystals with impurity centers // J. Appl. Spectr. – 2004. – Vol. 71, No. 2. – P. 202-208.

УДК 535.34, 535.37

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ Eu:Li<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Вилейшикова Е.В.<sup>1</sup>, Лойко П.А.<sup>2</sup>, Юмашев К.В.<sup>1</sup>, Кулешов Н.В.<sup>1</sup>, Павлюк А.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет

Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>KTH – Royal Institute of Technology  
Stockholm, Sweden

<sup>3</sup>Институт неорганической химии СО РАН  
Новосибирск, Россия

Кристаллы двойных и тройных вольфраматов и молибдатов привлекательны для активации трехвалентными ионами редких земель RE<sup>3+</sup> = Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> и др., для создания на их основе лазеров, излучающих в ближнем ИК диапазоне спектра. Недавно было показано, что кристаллы двойных вольфраматов, допированные ионами европия Eu<sup>3+</sup>, например, Eu:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, обладают набором привлекательных спектроскопических свойств (высокими сечениями переходов в поглощении и испускании, высоким квантовым выходом люминесценции и стабильностью к изменению валентности ионов Eu<sup>3+</sup> → Eu<sup>2+</sup>), что позволяет получать лазерную генерацию на данных кристаллах в красной области спектра [1, 2]. Нанокристаллы вольфраматов и молибдатов с ионами Eu<sup>3+</sup> также находят применение как красные люминофоры.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств нового кристалла литий-магниевого молибдата Li<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, активированного ионами Eu<sup>3+</sup> (Eu:LiMgMo).

Рост кристаллов производился в ИНХ СО РАН. Кристаллы Eu:LiMgMo плавятся инконгруэнтно при температуре 1130 °С, что препятствует их синтезу традиционным методом Чохральского из стехиометрического расплава. В данной работе кристалл Eu:LiMgMo был выращен из высокотемпературного раствора в расплаве Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (метод TSSG). В качестве шихты использовались спеки, полученные из реагентов Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO и MoO<sub>3</sub>. Затравка была ориентирована вдоль кристаллографической оси [010]. Скорость вытягивания составляла 1–5 мм/сут, скорость вращения – 20–30 об/мин. Полученная буля показана на рис. 1. Выращенные кристаллы являются прозрачными с розоватым оттенком.



Рисунок 1 – Кристалл 0.4 ат.% Eu:LiMgMo

По данным рентгеноструктурного анализа, структура кристалла Eu:LiMgMo соответствует ромбической сингонии (структурный тип лионсита, пр. гр. *Pnma*, параметры решетки:  $a = 5.085 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.482 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.614 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 938.799 \text{ \AA}^3$ ), см. рис. 2. Поперечное сечение кристаллической були имеет прямоугольную форму, вытянутую вдоль оси [100].

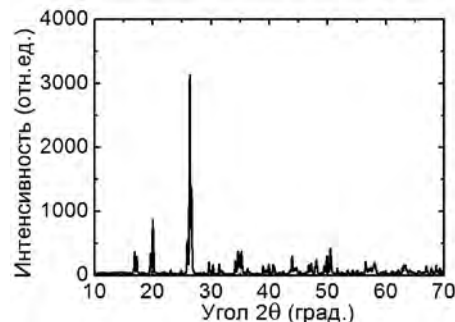


Рисунок 2 – Рентгенограмма порошка кристалла 0.4 ат.% Eu:LiMgMo

Концентрация Eu в шихте составила 10 ат.%. По данным метода Energy Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy, концентрация Eu в кристалле составила 0.4 ат.% (по отношению к ионам Mg<sup>2+</sup>, которые преимущественно замещаются ионами Eu<sup>3+</sup>). Низкий коэффициент сегрегации для