

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ИОНАМИ ТУЛИЯ
В КРИСТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ

Н. В. ГУСАКОВА¹⁾, М. П. ДЕМЕШ¹⁾,
А. С. ЯСЮКЕВИЧ¹⁾, А. А. ПАВЛЮК²⁾, Н. В. КУЛЕШОВ¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт неорганической химии им. А. В. Николаева, Сибирское отделение РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090, г. Новосибирск, Россия

Исследованы процессы переноса энергии между ионами тулия в кристаллах $\text{Tm: KY(WO}_4)_2$, $\text{Tm: KLu(WO}_4)_2$ и $\text{Tm: NaBi(MoO}_4)_2$. Спектры поглощения и люминесценции, зарегистрированные при комнатной температуре, использовались для определения микропараметров миграции энергии между возбужденными состояниями $^3\text{H}_4$ и $^3\text{F}_4$ ионов тулия по теории Ферстера – Декстера. В результате анализа кинетик затухания люминесценции $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ в рамках прыжковой модели получены параметры кросс-релаксации $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$ с учетом миграции энергии возбуждения между ионами тулия. Параметры миграции энергии между ионами тулия в состоянии $^3\text{H}_4$, определенные по двум методам, хорошо согласуются между собой. Показано, что рассматриваемые материалы характеризуются эффективным процессом кросс-релаксации, который происходит в результате диполь-дипольного взаимодействия и является миграционно-ускоренным при содержании ионов тулия более ~1,3–1,5 ат. %. Полученные значения параметров миграции $C_{\text{ДД}}$ превышают значения параметров кросс-релаксации $C_{\text{ДА}}$, что позволяет использовать прыжковую модель при описании процесса переноса энергии в данных кристаллах. Эффективный процесс кросс-релаксации обуславливает сравнительно высокие эффективности лазерных систем на основе исследуемых кристаллов при накачке в области 0,8 мкм. Быстрая миграция энергии между ионами тулия в состоянии $^3\text{F}_4$ делает кристаллы вольфраматов и молибдатов привлекательными средами для соактивации ионами Ho^{3+} в целях получения генерации в области 2,1 мкм. Параметры переноса энергии, полученные в настоящей работе, могут быть использованы при математическом моделировании характеристик лазера.

Ключевые слова: тулий; миграция энергии; кросс-релаксация; вольфрамат; молибдат.

Благодарность. Н. В. Гусакова благодарит за поддержку Всемирную федерацию ученых.

Образец цитирования:

Гусакова НВ, Демеш МП, Ясюкевич АС, Павлюк АА, Кулешов НВ. Механизмы переноса энергии между ионами тулия в кристаллах вольфраматов и молибдатов. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2021;1:33–40. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-33-40>

For citation:

Gusakova NV, Demesh MP, Yasukevich AS, Pavlyuk AA, Kuleshov NV. Mechanisms of the energy transfer between thulium ions in tungstate and molybdate crystals. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:33–40. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-33-40>

Авторы:

Наталья Васильевна Гусакова – младший научный сотрудник научно-исследовательского центра оптических материалов и технологий приборостроительного факультета.

Максим Петрович Демеш – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательского центра оптических материалов и технологий приборостроительного факультета.

Анатолий Сергеевич Ясюкевич – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник научно-исследовательского центра оптических материалов и технологий приборостроительного факультета.

Анатолий Алексеевич Павлюк – кандидат технических наук; руководитель группы по выращиванию оксидных кристаллов.

Николай Васильевич Кулешов – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой лазерной техники и технологии приборостроительного факультета.

Authors:

Natali V. Gusakova, junior researcher at the scientific research center for optical materials and technologies, faculty of instrumentation engineering.

gusakovanat@gmail.com

Maxim P. Demesh, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the scientific research center for optical materials and technologies, faculty of instrumentation engineering.

maxim.demesh@bntu.by

Anatol S. Yasukevich, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher at the scientific research center for optical materials and technologies, faculty of instrumentation engineering.

anatol@bntu.by

Anatoliy A. Pavlyuk, PhD (engineering); chief of the group of oxide crystals growing.

pavlyuk@niic.nsc.ru

Nikolay V. Kuleshov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of laser devices and technology, faculty of instrumentation engineering.

nkuleshov@bntu.by

MECHANISMS OF THE ENERGY TRANSFER BETWEEN THULIUM IONS IN TUNGSTATE AND MOLYBDATE CRYSTALS

N. V. GUSAKOVA^a, M. P. DEMESH^a,
A. S. YASUKEVICH^a, A. A. PAVLYUK^b, N. V. KULESHOV^a

^aBelarusian National Technical University, 65 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220013, Belarus

^bNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
3 Academician Lavrentiev Avenue, Novosibirsk 630090, Russia

Corresponding author: N. V. Gusakova (gusakovanat@gmail.com)

In this work, we investigated mechanisms of the energy transfer in Tm:KY(WO₄)₂, Tm:KLu(WO₄)₂ and Tm:NaBi(MoO₄)₂ crystals. Room-temperature absorption and emission spectra were used to determine microparameters of energy migration among thulium ions in the ³H₄ and ³F₄ excited states in the frames of Förster – Dexter theory. Parameters of cross-relaxation ³H₄ + ³H₆ → ³F₄ + ³F₄ and energy migration were obtained via analysis of luminescence decay ³H₄ → ³F₄ with a hopping model. The parameters describing excitation migration between thulium ions in ³H₄ state obtained by two methods were in good agreement. It has been shown that the dipole-dipole mechanism of interaction is responsible for the efficient cross-relaxation process in the crystals under study. The results indicate that the energy migration between ³H₄ enhances the cross-relaxation at thulium content more than ~1.3–1.5 at. % in these laser materials. The obtained values of the migration parameters C_{DD} exceed the values of the cross-relaxation parameters C_{DA}, and the energy transfer in these materials can be described with the hopping model. An efficient cross-relaxation process leads to the relatively high efficiencies of the systems based on these crystals under pumping at 0.8 μm. The dominant process of energy migration between thulium ions in ³F₄ excited state makes tungstate and molybdate crystals good candidates for the Ho³⁺ co-activation for laser generation at 2.1 μm. Parameters obtained in this study can be used for mathematical modeling of laser characteristics.

Keywords: thulium; energy migration; cross-relaxation; tungstate; molybdate.

Acknowledgements. N. V. Gusakova acknowledges support from the World Federation of Scientists.

Введение

Интерес к лазерным источникам, излучающим в спектральной области 1,9–2,0 мкм, обусловлен широким кругом их практических применений в медицине, дальнометрии, обработке материалов и системах экологического мониторинга. Генерацию в данном спектральном диапазоне обеспечивают кристаллы, активированные ионами тулия. Наличие интенсивных полос поглощения тулия в области 0,8 мкм, соответствующих переходу ³H₆ → ³H₄, позволяет использовать в качестве источников накачки AlGaAs лазерные диоды. Неоспоримым достоинством при этом является то, что схема возбуждения ионов тулия включает процесс кросс-релаксации ³H₄ + ³H₆ → ³F₄ + ³F₄, благодаря которому происходит эффективное заселение верхнего лазерного уровня ³F₄. Скорость процесса кросс-релаксации увеличивается с ростом концентрации ионов тулия [1]. В свою очередь, создание высоких концентраций ионов-активаторов приводит к эффективной миграции энергии в результате донор-донорных (ДД) взаимодействий и может обуславливать сокращение времени жизни возбужденных состояний ³H₄ и ³F₄ из-за тушения люминесценции на дефектах структуры кристалла [2; 3]. Таким образом, определение параметров переноса энергии между ионами тулия является необходимым этапом при разработке эффективных лазерных сред и создании математической модели лазера, включающей параметры активной среды.

Интерес к кристаллам вольфраматов Tm:KX(WO₄)₂ (X = Lu, Y, Gd, La, Yb) и молибдатов Tm:NaZ(MoO₄)₂ (Z = Bi, La, Gd) обусловлен тем, что по сравнению с другими активными средами они характеризуются высокими значениями сечений поглощения в спектральной области 0,8 мкм и стимулированного испускания в области 1,9 мкм [1; 3; 4]. Кроме того, технология роста данных материалов хорошо отработана и позволяет синтезировать большие кристаллы с высокими концентрациями редкоземельных элементов, востребованные при создании компактных лазерных систем. Спектроскопические свойства кристаллов Tm:KY(WO₄)₂ (далее – Tm:KYW), Tm:KLu(WO₄)₂ (далее – Tm:KLuW) и Tm:NaBi(MoO₄)₂ (далее – Tm:NBM) были изучены ранее и представлены в работах [1; 3; 4]. Исследование эффективности процесса кросс-релаксации на основании анализа кинетик затухания люминесценции в кристалле Tm:KLuW проводилось в работе [1]. Однако при определении параметров не учитывалась миграция энергии между ионами тулия. Данные о параметрах переноса энергии между ионами тулия в кристалле Tm:NBM в литературе обнаружены не были.

Целью настоящей работы является определение доминирующих механизмов и параметров переноса энергии между ионами тулия в кристаллах Tm:KYW, Tm:KLuW и Tm:NBM.

Материалы и методы исследования

Исследуемые кристаллы $\text{Tm}(3 \text{ ат. \%}) : \text{KLuW}$, $\text{Tm}(3,9 \text{ ат. \%}) : \text{KYW}$, $\text{Tm}(3 \text{ ат. \%}) : \text{NBM}$ были выращены методом Чохральского в условиях низких градиентов температур ($<1^\circ\text{C}/\text{см}$) в Институте неорганической химии имени А. В. Николаева (г. Новосибирск).

Массовое содержание ионов тулия в изучаемых образцах определялось методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием электронного микроскопа Vega II LMU (*Tescan*, Чехия) с микроанализатором Inca Energy 350 (*Oxford Instruments*, Великобритания). Рассчитанные концентрации ионов тулия в кристаллах $\text{Tm}(3 \text{ ат. \%}) : \text{KLuW}$, $\text{Tm}(3,9 \text{ ат. \%}) : \text{KYW}$ и $\text{Tm}(3 \text{ ат. \%}) : \text{NBM}$ составили $1,95 \cdot 10^{20}$; $2,50 \cdot 10^{20}$ и $2,10 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Спектры поглощения кристаллов, соответствующие переходам ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (1550–2200 нм) и ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (760–820 нм), регистрировались в поляризованном свете с помощью двулучевого спектрофотометра Cary 5000 (*Varian*, США), при этом спектральная ширина щели составляла 1,0 и 0,3 нм соответственно.

Регистрация спектров люминесценции в области 1600–2000 нм, соответствующей переходу ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, осуществлялась методом синхронного детектирования при комнатной температуре в неполяризованном свете. Для возбуждения люминесценции использовался лазерный диод с длиной волны 802 нм. Модулированное излучение люминесценции фокусировалось на входной щели монохроматора МДР-23 (АО «Ленинградское оптико-механическое объединение», Россия). Сигнал регистрировался фотоприемником G5853 (*Hamamatsu Photonics*, Япония) и подавался на вход синхронного усилителя SR830 (*Stanford Research Systems*, США) вместе с опорным сигналом модулятора.

При регистрации кинетик затухания люминесценции в качестве источника возбуждающего излучения использовался параметрический генератор света LT-2214 (*LOTIS III*, Беларусь – Япония), накачиваемый третьей гармоникой Nd:YAG лазера LS-2137 (*LOTIS III*). Длительность возбуждающего излучения составляла 10 нс. Излучение люминесценции ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (1,9 мкм) и ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (1,5 мкм) фокусировалось на входной щели монохроматора МДР-12 (АО «Ленинградское оптико-механическое объединение») и регистрировалось быстродействующим фотоприемником G5853 (*Hamamatsu Photonics*, Япония), соединенным с осциллографом TDS3052B (*Tektronix*, США). В целях уменьшения влияния перепоглощения излучения при исследовании кинетики затухания люминесценции ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ в области 1,9 мкм измерения проводились для суспензий микропорошков кристаллов в жидкости с близким показателем преломления ($n = 1,45$).

Результаты и их обсуждение

Параметры миграции энергии между ионами тулия. Схема четырех нижних уровней иона тулия с указанием механизмов переноса энергии изображена на рис. 1.

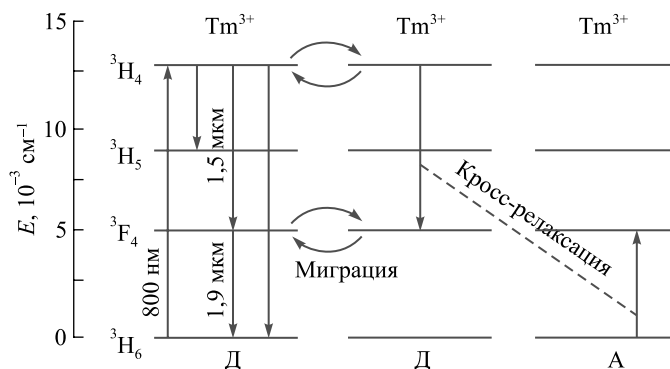


Рис. 1. Энергетическая схема уровней иона Tm^{3+}

Fig. 1. Energy levels of Tm^{3+} ion

Параметры миграции энергии возбуждения между ионами тулия, находящимися в состояниях ${}^3\text{F}_4$ и ${}^3\text{H}_4$, могут быть определены на основании теории Ферстера – Декстера [5], согласно которой вероятность донор-донорного (ДД) переноса энергии ($W_{\text{ДД}}$) в случае диполь-дипольного взаимодействия определяется следующим образом:

$$W_{\text{ДД}} = \frac{C_{\text{ДД}}}{R^6},$$

где $C_{\text{ДД}}$ – микропараметр переноса энергии; R – среднее расстояние между взаимодействующими ионами.

Микропараметр переноса энергии $C_{\text{ДД}}$ может быть найден как

$$C_{\text{ДД}} = \frac{R_{\text{ДД}}^6}{\tau},$$

где τ – время жизни донора (Д) в отсутствие акцептора (А); $R_{\text{ДД}}$ – критическое расстояние взаимодействия, которое может быть найдено из спектров сечений поглощения Д ($\sigma_{\text{полг}}^{\text{Д}}$) и стимулированного испускания Д ($\sigma_{\text{исп}}^{\text{Д}}$):

$$R_{\text{ДД}}^6 = \frac{3c\tau_{\text{изл}}}{8\pi^4 n^2} \left(\frac{g_{\text{н}}^{\text{Д}}}{g_{\text{в}}^{\text{Д}}} \right) \int \sigma_{\text{полг}}^{\text{Д}} \sigma_{\text{исп}}^{\text{Д}} d\lambda,$$

где $g_{\text{в}}^{\text{Д}}$, $g_{\text{н}}^{\text{Д}}$ – вырождения верхнего и нижнего состояний Д; $\tau_{\text{изл}}$ – излучательное время жизни.

При определении параметров миграции использовались спектры сечений поглощения и стимулированного испускания кристаллов Tm:KYW, Tm:KLuW и Tm:NBM, представленные на рис. 2. Расчет сечений стимулированного испускания переходов ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ и ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (см. рис. 2) осуществлялся по формуле Фюхтбауэра – Ладенбурга (Ф – Л) [6] и методу соответствия [7] на основании зарегистрированных в неполяризованном свете спектров люминесценции ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ и усредненных по поляризациям спектров поглощения ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$. При расчете по методу соответствия использовались данные о структуре уровней иона тулия в кристаллах вольфраматов и молибдатов, представленные в работах [1; 3; 8].

Полученные значения параметров миграции энергии между возбужденными состояниями ${}^3\text{H}_4$ и ${}^3\text{F}_4$ иона тулия и литературные данные для других кристаллов приведены в табл. 1. При расчете время жизни Д (τ) в возбужденных состояниях ${}^3\text{H}_4$ и ${}^3\text{F}_4$ было принято равным времени жизни для кристаллов с низким содержанием ионов тулия (см. табл. 1).

Таблица 1

Параметры миграции энергии в кристаллах, активированных ионами тулия

Table 1

Energy migration parameters for Tm-doped crystals

Кристалл	${}^3\text{H}_4$			${}^3\text{F}_4$			Источник
	τ , мкс	$R_{\text{ДД}}$, нм	$C_{\text{ДД}}$, 10^{-38} см ⁶ /с	τ , мс	$R_{\text{ДД}}$, нм	$C_{\text{ДД}}$, 10^{-38} см ⁶ /с	
Tm:NBM	170*	1,45	5,3	1,03*	2,01	5,4	Данная работа
Tm:KLuW	230**	1,32	2,6	1,23***	1,92	4,3	Данная работа
Tm:KYW	190	1,36	3,4	1,50	2,10	6,3	Данная работа
Tm:YAG	–	1,03	–	–	1,60	–	[9]
Tm:YAG	–	–	–	–	2,50	1,7	[10]
Tm:YLF	–	1,196	0,146	–	1,98	0,427	[11]

Примечание. Здесь и далее полужирным шрифтом выделены значения, полученные в настоящей работе. Звездочками обозначены литературные данные: * – [3]; ** – [1]; *** – [2].

Из представленных в табл. 1 данных видно, что кристаллы Tm:KLuW, Tm:KYW и Tm:NBM характеризуются большей эффективностью миграции энергии между ионами тулия, находящимися в возбужденном состоянии ${}^3\text{H}_4$, по сравнению с кристаллами гранатов и фторидов. Миграция энергии между ионами тулия в состоянии ${}^3\text{H}_4$ увеличивает скорость процесса кросс-релаксации, поскольку способствует доставке возбуждения к А и, таким образом, обеспечивает быстрое опустошение уровня ${}^3\text{H}_4$ и эффективное заселение верхнего лазерного уровня ${}^3\text{F}_4$. По этой причине механизмы миграции энергии возбуждения необходимо учитывать при анализе эффективности процесса кросс-релаксации при содержании ионов Tm³⁺ в кристалле Tm:NBM свыше 1,3 ат. %, а в кристаллах Tm:KYW и Tm:KLuW – более 1,4 и 1,5 ат. % соответственно.

Параметры кросс-релаксации. Измеренные кинетики затухания люминесценции ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ кристаллов Tm(3 ат. %):KLuW, Tm(3,9 ат. %):KYW и Tm(3 ат. %):NBM носили неэкспоненциальный характер, что обусловлено процессом кросс-релаксации. В кристаллах вольфраматов и молибдатов процесс кросс-релаксации является нерезонансным, что следует из структур уровней, представленных в работах [1–3], и происходит с участием фононов. Поэтому ожидается, что эффективность донор-акцепторного (ДА) взаимодействия в данных материалах будет ниже, чем резонансный ДД-перенос энергии. Параметры кросс-релаксации энергии определялись на основании кинетик затухания люминесценции ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ с использованием прыжковой модели Бурштейна [12].

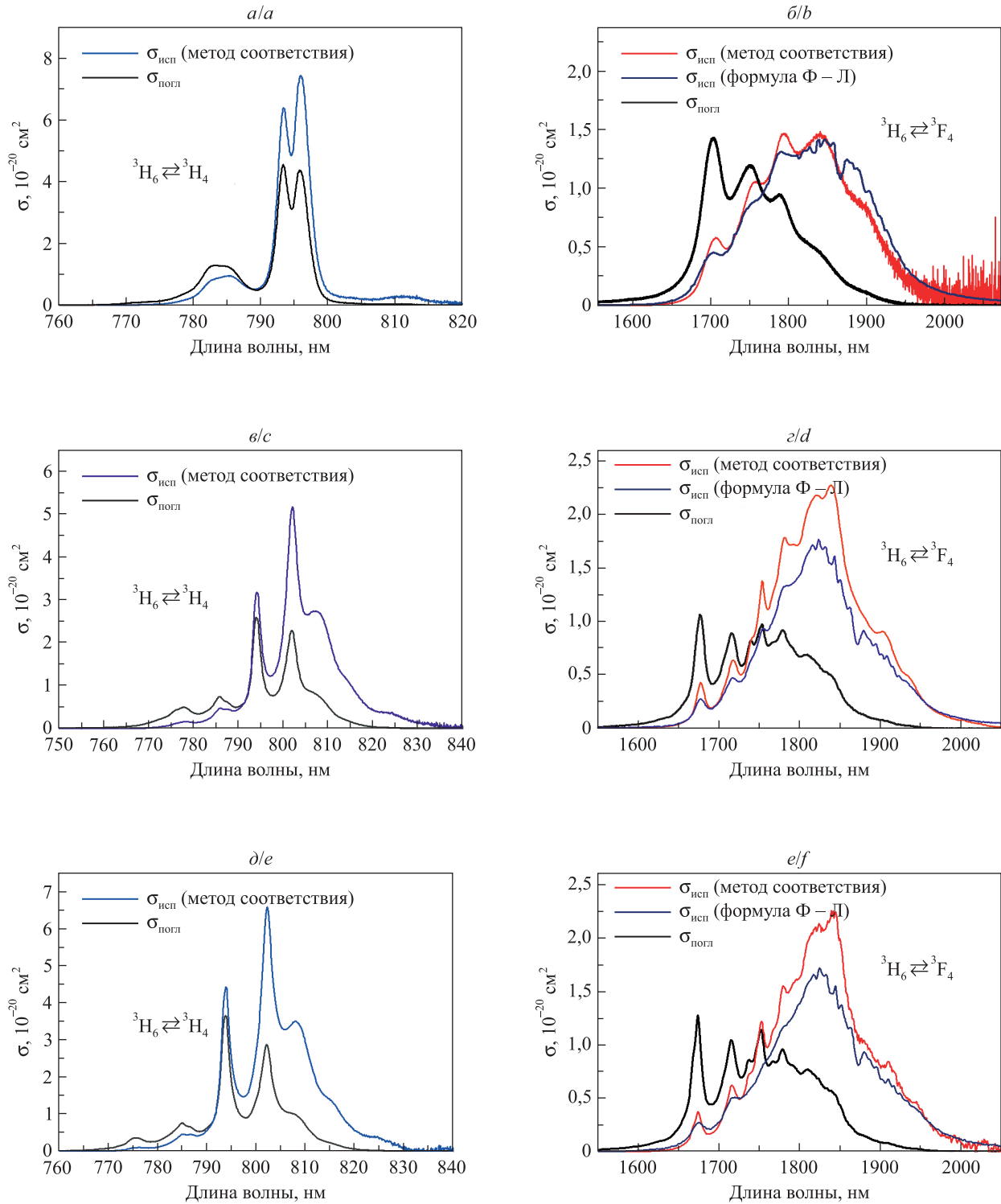


Рис. 2. Спектры сечений поглощения и стимулированного испускания кристаллов Tm:NBM (a, б), Tm:KYW (в, г) и Tm:KLuW (д, е) в неполяризованном свете

Fig. 2. Unpolarized absorption and stimulated emission cross-sections spectra of Tm:NBM (a, b), Tm:KYW (c, d) and Tm:KLuW (e, f) crystals

Модель Бурштейна учитывает миграцию энергии между ионами тулия, находящимися в возбужденном состоянии $^3\text{H}_4$, и может быть применена в случае сильного ДД-взаимодействия, когда $C_{\text{ДД}} \gg C_{\text{ДА}}$. Уравнение, описывающее распад возбуждения с учетом миграции энергии между донорами ($W_{\text{ДД}}$), имеет следующий вид [10]:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) g \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/S} - W_{\text{ДД}} \right], \quad (1)$$

где $\Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right)$ – гамма-функция Эйлера для диполь-дипольного ($S = 6$), диполь-квадрупольного ($S = 8$) и квадруполь-квадрупольного ($S = 10$) механизмов взаимодействия.

В случае когда $W_{\text{ДД}} = 0$, уравнение (1) преобразуется в уравнение Инокути – Хираяма [13] и описывает процесс прямого ДА-переноса энергии, без учета миграции. Параметр g определяется как

$$g = \frac{N_{\text{Tm}}}{C_0},$$

где C_0 – критическая концентрация ионов тулия.

Используя значение критической концентрации ионов тулия C_0 , можно рассчитать критическое расстояние взаимодействия

$$R_{\text{ДА}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi C_0}}.$$

Параметр $W_{\text{ДД}}$ для диполь-дипольного взаимодействия определяется следующим образом [9]:

$$W_{\text{ДД}} = \pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} N_{\text{А}} N_{\text{Д}} (C_{\text{ДА}})^{1/2} (C_{\text{ДД}})^{1/2},$$

где $N_{\text{А}}$ и $N_{\text{Д}}$ – концентрации А и Д, принятые равными концентрации ионов тулия в кристалле.

Наилучшая аппроксимация кинетик затухания люминесценции $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ исследуемых кристаллов была получена при $S = 6$, что соответствует диполь-дипольному взаимодействию. Аналогичный характер взаимодействия между ионами тулия в кристалле Tm:KLuW отмечался также в работе [1]. Результаты аппроксимации кинетик затухания люминесценции уравнением (1) представлены на рис. 3. Для сравнения приведена зависимость, полученная при описании уравнением Инокути – Хираяма без учета миграции энергии. Видно, что модель Инокути – Хираяма хорошо описывает только начальный этап кинетики затухания люминесценции, соответствующий области статически неупорядоченного распада.

Значения микропараметров переноса $C_{\text{ДА}}$ и критического расстояния взаимодействия $R_{\text{ДА}}$, полученные для исследуемых материалов, и литературные данные для других кристаллов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры кросс-релаксации энергии в тулийсодержащих кристаллах

Table 2

Cross-relaxation energy transfer parameters for Tm-doped crystals

Кристалл	$R_{\text{ДА}}$, нм	$C_{\text{ДА}} (^3\text{H}_4)$, 10^{-38} см ⁶ /с	Источник
Tm:NBM	1,28	2,6	Данная работа
Tm:KYW	0,98	0,5	Данная работа
Tm:KLuW	1,07	0,8	Данная работа
Tm:YAG	11,4	0,27	[10]
Tm:YLF	0,603	0,002 4	[11]

В результате аппроксимации уравнением (1) были получены значения критического расстояния ДД-взаимодействия ($R_{\text{ДД}}$) для кристаллов Tm:KYW , Tm:KLuW и Tm:NBM , которые составили 1,04; 1,08 и 1,30 нм соответственно. Небольшое отличие значений $R_{\text{ДД}}$, определенных из кинетик затухания люминесценции, от найденных по теории Ферстера – Декстера (см. табл. 1) может быть обусловлено обратным переносом энергии. Стоит отметить, что значение критического расстояния ДА-взаимодействия ($R_{\text{ДА}}$) для кристалла $\text{Tm}(3 \text{ ат. \%})\text{:KLuW}$ с учетом миграции энергии между ионами тулия, полученное в данной работе (см. табл. 2), хорошо согласуется со значением, определенным в работе [1] для кристалла

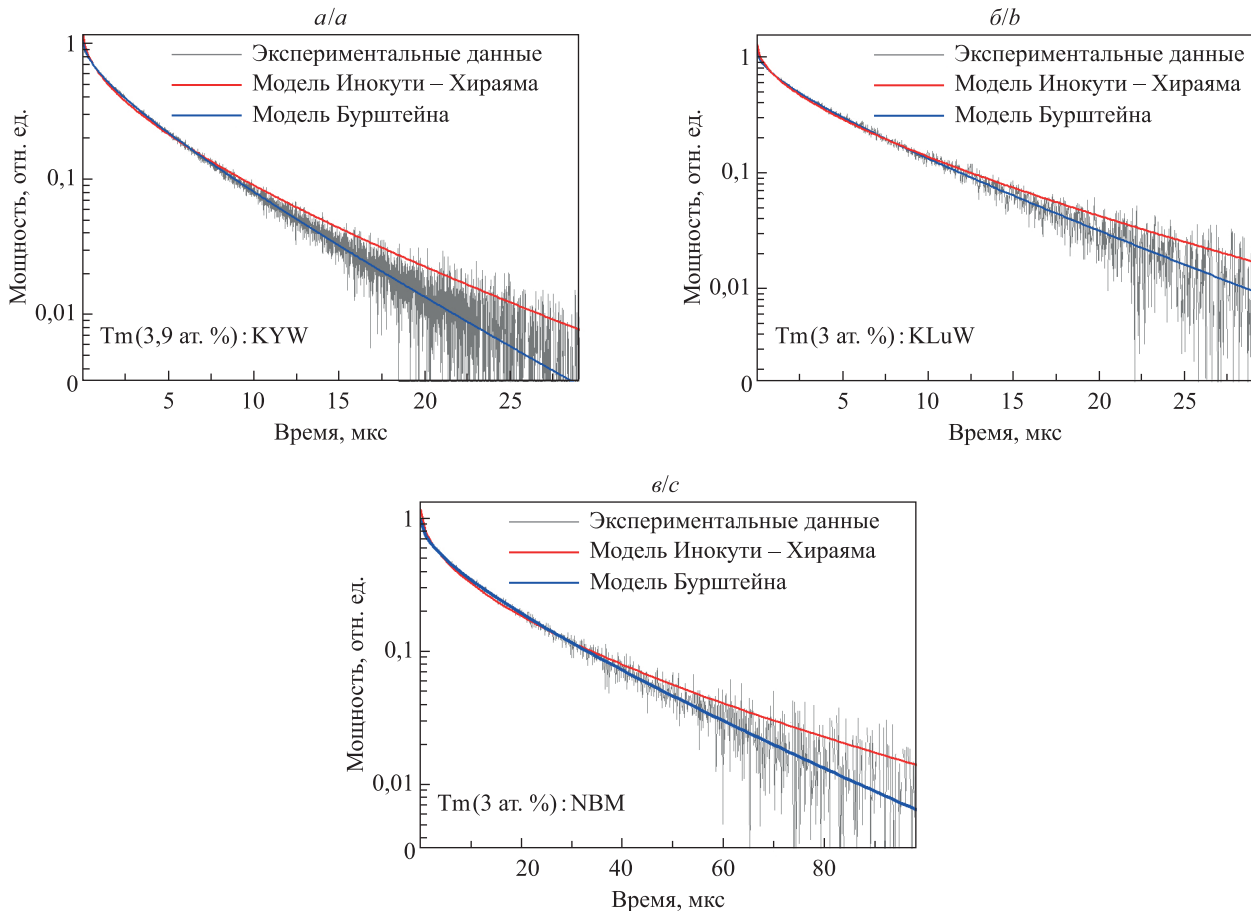


Рис. 3. Кинетики затухания люминесценции ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ кристаллов Tm(3,9 ат. %):KYW (а), Tm(3 ат. %):KLuW (б), Tm(3 ат. %):NBM (в), зарегистрированные при возбуждении в области 800 нм, и результаты математического моделирования

Fig. 3. Luminescence decay kinetics ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ for the Tm(3.9 at. %):KYW (а), Tm(3 ат. %):KLuW (б), Tm(3 ат. %):NBM (с) crystals under 800 nm pumping and fitting curves

с содержанием ионов тулия 1 ат. % ($R_{\text{ДА}} \sim 1,05$ нм), однако меньше значения, приведенного в работе [1] для концентрации тулия 3 ат. % ($R_{\text{ДА}} \sim 1,2$ нм). Это объясняется тем, что при содержании тулия более 1,4 ат. % влияние миграции энергии на скорость опустошения уровня ${}^3\text{H}_4$ становится существенным и уменьшается доля возбуждений, гибнущих на статически неупорядоченной стадии, а число возбуждений, гибнущих с постоянной скоростью, увеличивается. Затухание люминесценции в таком случае является многостадийным процессом, и описание всей кинетики затухания люминесценции уравнением Инокути – Хираяма дает завышенные значения $R_{\text{ДА}}$. В свою очередь, применение прыжковой модели позволяет адекватно определить параметры $R_{\text{ДА}}$ и $R_{\text{ДД}}$ в кристаллах вольфрамов и молибдатов при значениях концентраций ионов тулия больше критических.

Закключение

В настоящей работе с использованием теории Ферстера – Декстера впервые определены параметры миграции энергии между возбужденными состояниями ${}^3\text{F}_4$ и ${}^3\text{H}_4$ ионов тулия в кристаллах Tm:KYW, Tm:KLuW и Tm:NBM. На основании анализа кинетик затухания люминесценции перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ установлено, что данные материалы характеризуются эффективным процессом кросс-релаксации, который происходит в результате диполь-дипольного взаимодействия и является миграционно-ускоренным при содержании ионов тулия более $\sim 1,3\text{--}1,5$ ат. %. Полученные значения параметров миграции $S_{\text{ДД}}$ превышают значения параметров кросс-релаксации $S_{\text{ДА}}$, что позволяет использовать прыжковую модель Бурштейна при описании процесса переноса энергии в рассмотренных кристаллах. Наличие эффективного процесса кросс-релаксации обуславливает высокую эффективность лазерных систем, излучающих в области 1,9 мкм, на основе кристаллов вольфрамов и молибдатов, активированных ионами тулия. В то же время эффективная миграция энергии между ионами тулия, находящимися в возбужденном состоянии ${}^3\text{F}_4$, по сравнению с кристаллами фторидов и гранатов делает кристаллы вольфрамов и молибдатов привлекательными для соактивации ионами Ho^{3+} в целях получения генерации в области 2,1 мкм.

Библиографические ссылки / References

1. Pujol MC, Mateos X, Aznar A, Solans X, Suriñach S, Massons J, et al. Structural redetermination, thermal expansion and refractive indices of $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$. *Journal of Applied Crystallography*. 2006;39(2):230–236. DOI: 10.1107/S0021889806004328.
2. Gibbs WEK, Booth DJ, Bogdanov VK. Population dynamics of the $^3\text{F}_4$ and $^3\text{H}_4$ levels in highly-doped $\text{Tm}^{3+}:\text{ZB(L)AN}$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007;353(1):1–5. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.037.
3. Gusakova NV, Mudryi AV, Demesh MP, Yasukevich AS, Pavlyuk AA, Kornienko AA, et al. Growth and spectroscopic properties of $\text{Tm}^{3+}:\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ single crystal. *Optical Materials*. 2018;80:169–176. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.04.045.
4. Troshin AE, Kisel VE, Yasukevich AS, Kuleshov NV, Pavlyuk AA, Dunina EB, et al. Spectroscopy and laser properties of $\text{Tm}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal. *Applied Physics B*. 2007;86:287–292. DOI: 10.1007/s00340-006-2448-y.
5. Dexter DL. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*. 1953;21(5):836–850. DOI: 10.1063/1.1699044.
6. Payne SA, Chase LL, Smith LK, Kway WL, Krupke WF. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} . *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1992;28(11):2619–2630. DOI: 10.1109/3.161321.
7. McCumber DE. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Physical Review*. 1964;136(4A):A954–A957. DOI: 10.1103/PhysRev.136.A954.
8. Merkle LD, Gruber JB, Seltzer MD, Stevens SB, Allik TH. Spectroscopic analysis of $\text{Tm}^{3+}:\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$. *Journal of Applied Physics*. 1992;72(9):4269–4274. DOI: 10.1063/1.352215.
9. French VA, Petrin RR, Powel RC, Kokta M. Energy-transfer processes in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, Ho . *Physical Review B*. 1992;46(13):8018–8026. DOI: 10.1103/physrevb.46.8018.
10. Armagan G, Buoncristiani AM, Di Bartolo B. Excited state dynamics of thulium ions in yttrium aluminum garnets. *Optical Materials*. 1992;1(1):11–20. DOI: 10.1016/0925-3467(92)90012-C.
11. Braud A, Girard S, Doualan JL, Moncorge R. Spectroscopy and fluorescence dynamics of $(\text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ and $(\text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+})$ doped LiYF_4 single crystals for 1.5 μm laser operation. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1998;34(11):2246–2255. DOI: 10.1109/3.726622.
12. Burshtein AI. Hopping mechanism of energy transfer. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1972;35(5):882–885.
13. Inokuti M, Hirayama F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The Journal of Chemical Physics*. 1965;43(6):1978–1989. DOI: 10.1063/1.1697063.

Статья поступила в редколлегию 26.12.2020.
Received by editorial board 26.12.2020.