

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ИОНАМИ ТУЛИЯ  
В КРИСТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ

Н. В. ГУСАКОВА<sup>1</sup>), М. П. ДЕМЕШ<sup>1</sup>),  
А. С. ЯСЮКЕВИЧ<sup>1</sup>), А. А. ПАВЛЮК<sup>2</sup>), Н. В. КУЛЕШОВ<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>)Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>)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  $Tm:KY(WO_4)_2$ ,  $Tm:KLu(WO_4)_2$  и  $Tm:NaBi(MoO_4)_2$ . Спектры поглощения и люминесценции, зарегистрированные при комнатной температуре, использовались для определения микропараметров миграции энергии между возбужденными состояниями  $^3H_4$  и  $^3F_4$  ионов тулия по теории Ферстера – Декстера. В результате анализа кинетик затухания люминесценции  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  в рамках прыжковой модели получены параметры кросс-релаксации  $^3H_4 + ^3H_6 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_4$  с учетом миграции энергии возбуждения между ионами тулия. Параметры миграции энергии между ионами тулия в состоянии  $^3H_4$ , 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  $S_{DD}$  превышают значения параметров кросс-релаксации  $S_{DA}$ , 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  $^3F_4$  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](mailto: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](mailto: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](mailto:anatol@bntu.by)

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

[pavlyuk@niic.nsc.ru](mailto: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](mailto:nkuleshov@bntu.by)

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

N. V. GUSAKOVA<sup>a</sup>, M. P. DEMESH<sup>a</sup>,  
A. S. YASUKEVICH<sup>a</sup>, A. A. PAVLYUK<sup>b</sup>, N. V. KULESHOV<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian National Technical University, 65 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220013, Belarus

<sup>b</sup>Nikolaev 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(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Tm:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Tm:NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals. Room-temperature absorption and emission spectra were used to determine microparameters of energy migration among thulium ions in the <sup>3</sup>H<sub>4</sub> and <sup>3</sup>F<sub>4</sub> excited states in the frames of Förster – Dexter theory. Parameters of cross-relaxation <sup>3</sup>H<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub> and energy migration were obtained via analysis of luminescence decay <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> with a hopping model. The parameters describing excitation migration between thulium ions in <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 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 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> 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<sub>DD</sub> exceed the values of the cross-relaxation parameters C<sub>DA</sub>, 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 <sup>3</sup>F<sub>4</sub> excited state makes tungstate and molybdate crystals good candidates for the Ho<sup>3+</sup> 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 <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, позволяет использовать в качестве источников накачки AlGaAs лазерные диоды. Неоспоримым достоинством при этом является то, что схема возбуждения ионов тулия включает процесс кросс-релаксации <sup>3</sup>H<sub>4</sub> + <sup>3</sup>H<sub>6</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> + <sup>3</sup>F<sub>4</sub>, благодаря которому происходит эффективное заселение верхнего лазерного уровня <sup>3</sup>F<sub>4</sub>. 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 <sup>3</sup>H<sub>4</sub> и <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 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(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (X = Lu, Y, Gd, La, Yb) и молибдатов Tm:NaZ(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (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(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (далее – Tm:KYW), Tm:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (далее – Tm:KLuW) и Tm:NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (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 ( $<1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ ) 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.

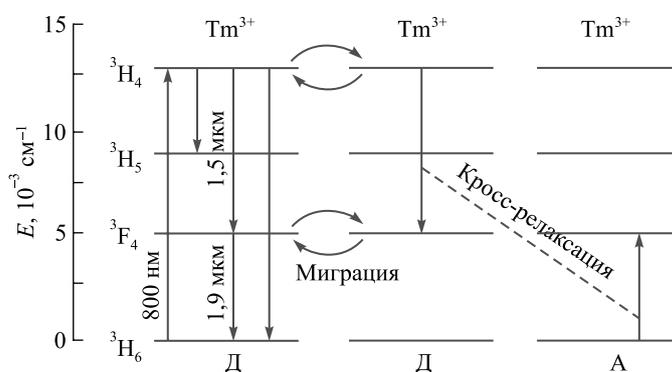


Рис. 1. Энергетическая схема уровней иона  $\text{Tm}^{3+}$

Fig. 1. Energy levels of  $\text{Tm}^{3+}$  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  $C_{ДД}$  может быть найден как

$$C_{ДД} = \frac{R_{ДД}^6}{\tau},$$

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

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

где  $g_{\text{в}}^Д, g_{\text{н}}^Д$  – 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  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  и  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  (см. рис. 2) осуществлялся по формуле Фюхтбауэра – Ладенбурга (Ф – Л) [6] и методу соответствия [7] на основании зарегистрированных в неполяризованном свете спектров люминесценции  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  и усредненных по поляризациям спектров поглощения  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ . 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  ${}^3H_4$  и  ${}^3F_4$  иона тулия и литературные данные для других кристаллов приведены в табл. 1. При расчете время жизни Д ( $\tau$ ) в возбужденных состояниях  ${}^3H_4$  и  ${}^3F_4$  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	${}^3H_4$			${}^3F_4$			Источник
	$\tau$ , мкс	$R_{ДД}$ , нм	$C_{ДД}$ , $10^{-38}$ см <sup>6</sup> /с	$\tau$ , мс	$R_{ДД}$ , нм	$C_{ДД}$ , $10^{-38}$ см <sup>6</sup> /с	
Tm:NBM	170*	<b>1,45</b>	<b>5,3</b>	1,03*	<b>2,01</b>	<b>5,4</b>	Данная работа
Tm:KLuW	230**	<b>1,32</b>	<b>2,6</b>	1,23***	<b>1,92</b>	<b>4,3</b>	Данная работа
Tm:KYW	<b>190</b>	<b>1,36</b>	<b>3,4</b>	<b>1,50</b>	<b>2,10</b>	<b>6,3</b>	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  ${}^3H_4$ , по сравнению с кристаллами гранатов и фторидов. Миграция энергии между ионами тулия в состоянии  ${}^3H_4$  увеличивает скорость процесса кросс-релаксации, поскольку способствует доставке возбуждения к А и, таким образом, обеспечивает быстрое опустошение уровня  ${}^3H_4$  и эффективное заселение верхнего лазерного уровня  ${}^3F_4$ . По этой причине механизмы миграции энергии возбуждения необходимо учитывать при анализе эффективности процесса кросс-релаксации при содержании ионов Tm<sup>3+</sup> 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  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  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  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  с использованием прыжковой модели Бурштейна [12].

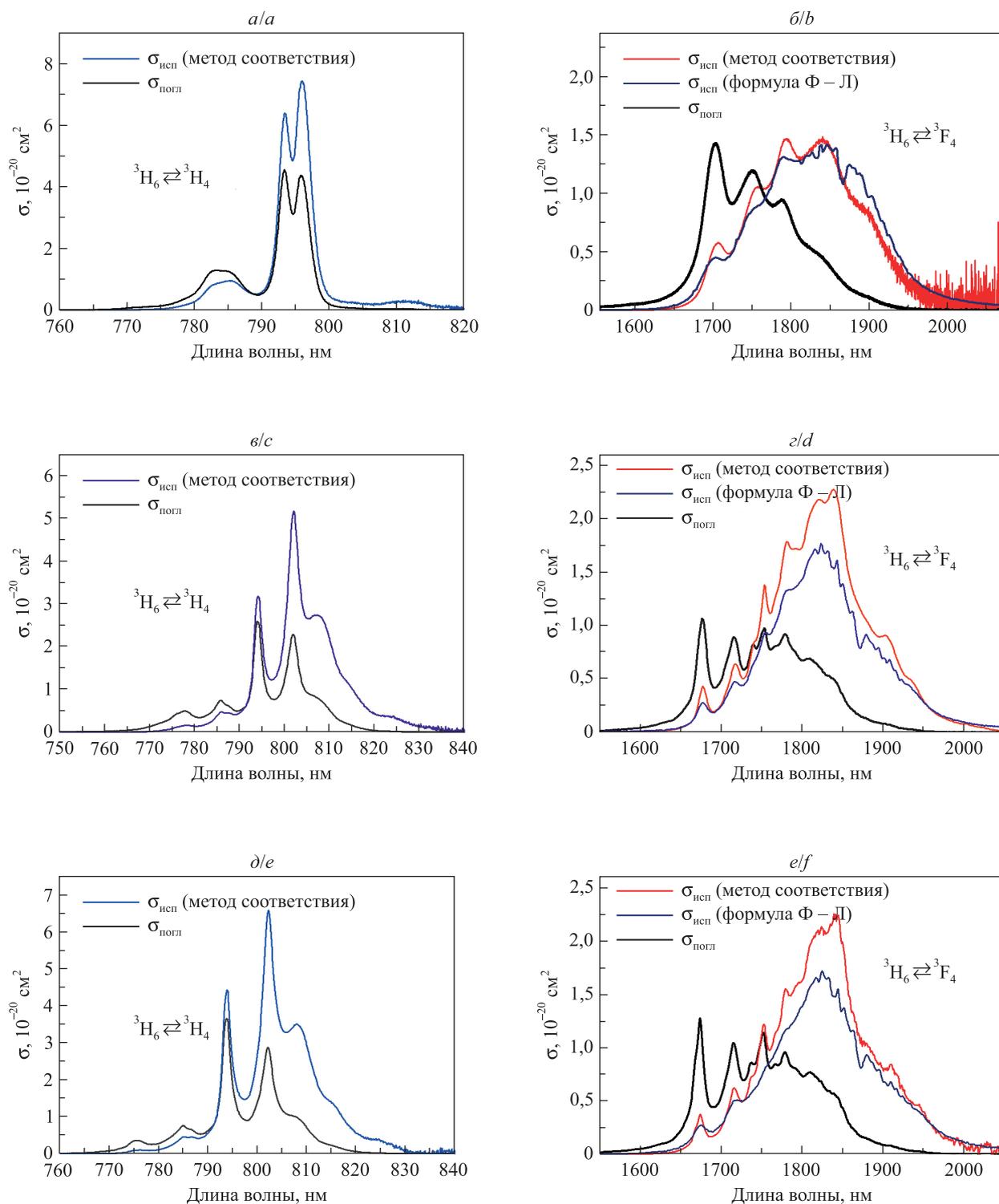


Рис. 2. Спектры сечений поглощения и стимулированного испускания кристаллов Tm:NBM (a, б), Tm:KYW (в, г) и Tm:KLuW (д, е) в неполяризованном свете

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]:

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

где  $N_{\text{A}}$  и  $N_{\text{D}}$  – 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  $\text{Tm}:\text{KLuW}$  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 <sup>6</sup> /с	Источник
Tm:NBM	<b>1,28</b>	<b>2,6</b>	Данная работа
Tm:KYW	<b>0,98</b>	<b>0,5</b>	Данная работа
Tm:KLuW	<b>1,07</b>	<b>0,8</b>	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  $\text{Tm}:\text{KYW}$ ,  $\text{Tm}:\text{KLuW}$  и  $\text{Tm}:\text{NBM}$ , 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 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

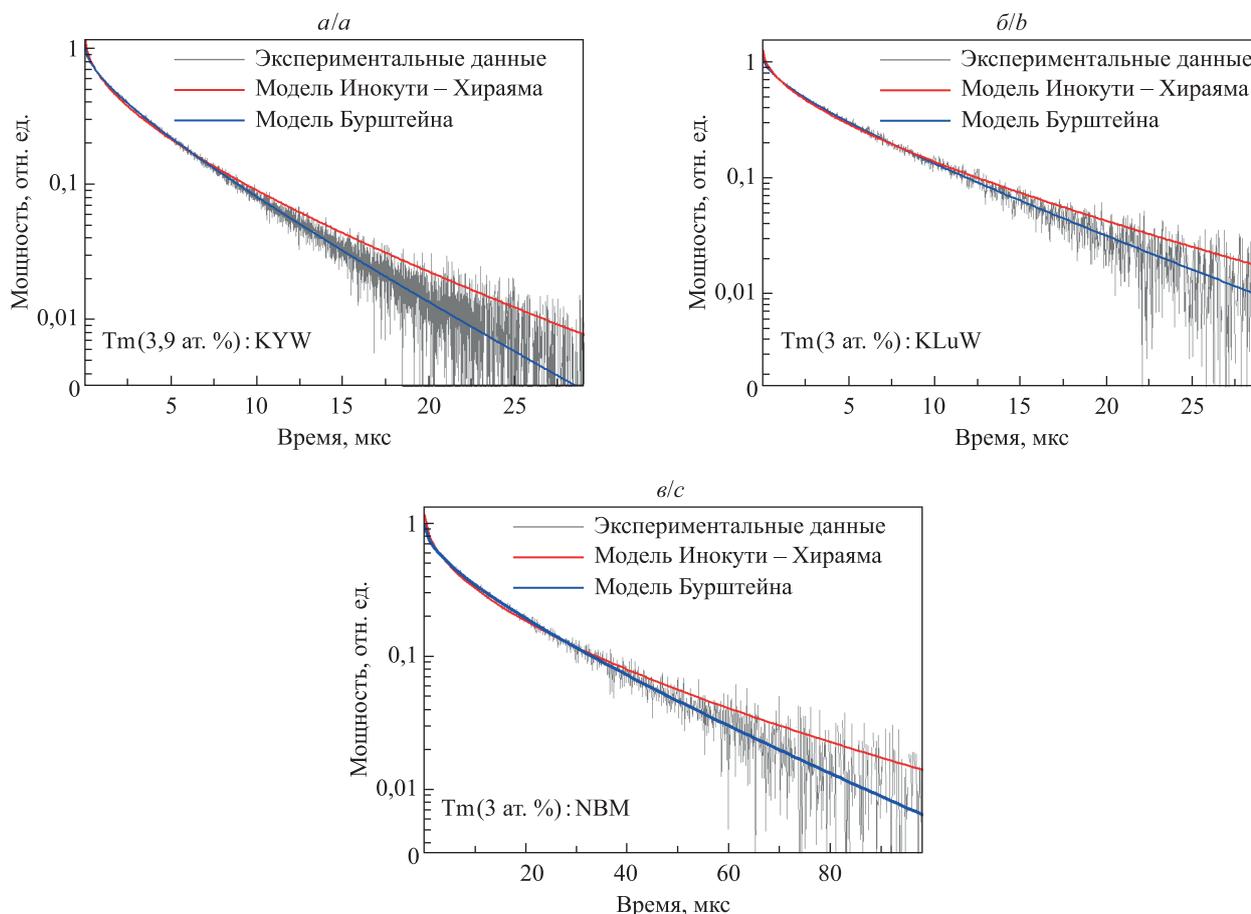


Рис. 3. Кинетики затухания люминесценции  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  кристаллов Tm(3,9 ат. %) : KYW (а), Tm(3 ат. %) : KLuW (б), Tm(3 ат. %) : NBM (в), зарегистрированные при возбуждении в области 800 нм, и результаты математического моделирования

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.

### Заключение

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  $\sim 1,3$ – $1,5$  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  $\text{Ho}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ . *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  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ ,  $\text{Ho}$ . *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  $\text{LiYF}_4$  single crystals for 1.5  $\mu\text{m}$  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 редакцию 26.12.2020.  
Received by editorial board 26.12.2020.