

# Спектроскопическое исследование кристаллов $GdVO_4:Yb + Er$

С.А.Климин, П.Луазо, Д.Коран, М.Н.Попова

*Синтезированы кристаллы  $GdVO_4$ , легированные эрбием и иттербием с разными концентрациями, с целью выяснения их спектроскопических и кинетических свойств и природы активных центров. По спектрам пропускания и люминесценции в поляризованном свете построены схемы электронных уровней иона  $Er^{3+}$ . Обнаружено, что время жизни на нижнем уровне возбужденного мультиплета  $^4I_{11/2}$  заметно снижается при увеличении концентрации иттербия. Наблюдалось образование неэквивалентных центров эрбия в кристаллах при повышении концентрации иттербия.*

**Ключевые слова:**  $GdVO_4:Yb + Er$ , иттербиевые уровни, люминесценция, времена жизни, неэквивалентные центры.

## 1. Введение

Пара ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  широко используется в фотонике в источниках света на монослойных пленках [1], в лазерах-микрочипах [2], в новейших компактных «безопасных для глаз» волоконных лазерах [3], в эффективных ап-конверсионных источниках [4, 5], в оптической памяти [6] и т.д. Трехвалентные ионы  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , являющиеся сенситизатором и активатором соответственно, выполняют разные функции: эрбий, благодаря богатой системе энергетических уровней, позволяет получать излучение в разных областях спектра, иттербий обеспечивает сильное поглощение излучения накачки и эффективно передает энергию эрбию (рис.1). Ванадаты со структурой циркона  $RVO_4$  ( $R = Gd, Y$ ), легированные оптически активными ионами эрбия и иттербия, обладают отличными оптическими характеристиками [7–14]. Эти кристаллы общепризнанно являются перспективными и широко используются лазерными материалами благодаря набору уникальных свойств: хорошей химической стабильности, отличной теплопроводности и большими сечениями поглощения и вынужденного излучения [15–19].

Ванадат гадолиния имеет структуру циркона (минерал  $ZrSiO_4$ ), он представляет собой бесцветные кристаллы тетрагональной сингонии: пространственная группа  $I4_1/amd$  ( $Z = 4$ ), параметры ячейки –  $a = 0.7212$  нм,  $c = 0.6346$  нм [20]. Строение кристаллической структуры показано на рис.2. Гадолиний координирован восемью ионами кислорода  $O^{2-}$ . Точечная симметрия позиции гадолиния –  $D_{2d}$ . Полиэдры  $GdO_8$  формируют трехмерную сеть, при этом каждый из полиэдров связан с четырьмя ближайшими такими же полиэдрами через одно общее ребро. Полиэдры  $GdO_8$  соединяются также через изолированные друг от друга тетраэдры  $VO_4$ .

С.А.Климин, М.Н.Попова. Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: klimin@isan.troitsk.ru

P.Loiseau, D.Caurant. Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France

Поступила в редакцию 4 февраля 2020 г.

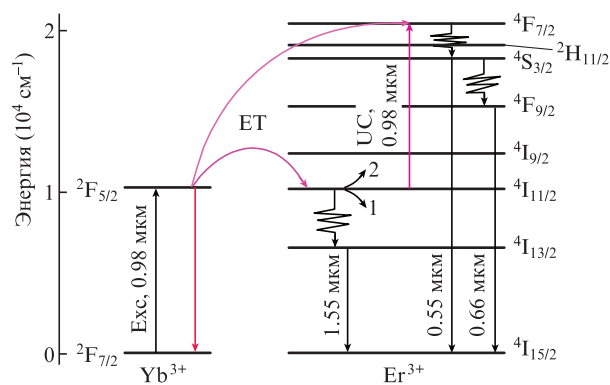


Рис.1. Схема уровней ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ . Указаны мультиплеты и длины волн для некоторых переходов; Exc – возбуждение, ET – перенос энергии, процесс 1 – безызлучательная релаксация и излучение, процесс 2 – ап-конверсия (UC).

Ион  $Er^{3+}$  обладает богатым набором оптических переходов, среди которых переход  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  попадает в важнейшую спектральную область вблизи  $\lambda = 1.5$  мкм. Указанная спектральная область представляет большой интерес для телекоммуникаций в силу того обстоятельства, что кварцевые световоды имеют минимальное по-

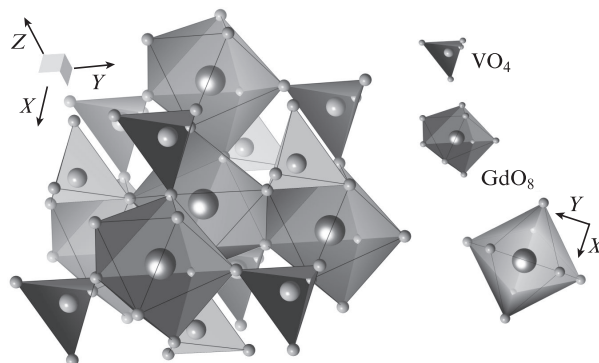


Рис.2. Фрагмент кристаллической структуры  $GdVO_4$ . Справа – полиэдр  $GdO_8$  в проекции вдоль оси второго порядка, параллельной кристаллографической оси  $Z$ .

глошение именно в этой области. Кроме того, спектральная область 1.5–1.6 мкм носит название «безопасной для глаз», и ее используют в телеметрии. Усовершенствованию работающих в этой области излучателей, включая лазерные, посвящено множество исследований (см., напр., [21–24]). Кроме процесса 1 (рис.1 – релаксация с мультиплета  $^4I_{11/2}$  на мультиплет  $^4I_{13/2}$  и последующее излучение на  $\lambda = 1.55$  мкм) имеет место конкурирующий процесс 2 – ап-конверсия, осуществляющаяся посредством передачи энергии от иттербия к возбужденному эрбию и перевода последнего в состояние  $^4F_{7/2}$ , после чего появляются каналы излучения в видимой области. На практике одновременно реализуются как первый процесс [3, 12], так и второй [7, 8, 10, 11, 14, 16].

Несмотря на большое количество исследований оптических свойств легированных эрбием и/или иттербием кристаллов и нанопорошков  $GdVO_4$ , информация о структуре энергетических уровней ионов  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в этой матрице является неполной. В настоящей работе проведено систематическое исследование структуры энергетических уровней оптически активных ионов эрбия и иттербия в кристаллах  $GdVO_4$ . Методом Чохральского выращены монокристаллы  $GdVO_4$ , легированные эрбием и иттербием с разными концентрациями. Их спектроскопические свойства были исследованы с помощью оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. Определено время жизни уровня  $I_{11/2}$  иона  $Er^{3+}$  в разных кристаллах и исследовано влияние на него концентрации сенсбилизатора.

## 2. Эксперимент

Были выращены монокристаллы  $GdVO_4:Er$  (1 ат.%),  $GdVO_4:Yb$  (2 ат.%),  $GdVO_4:Yb$  (10 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%),  $GdVO_4:Yb$  (37 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%). Для измерений были изготовлены плоскопараллельные пластинки, плоскости которых параллельны оси  $c$ . Спектры пропускания регистрировались при температурах 5–300 К в спектральной области 5000–22500  $cm^{-1}$  с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR высокого разрешения. Для получения информации о симметрии уровней регистрировались спектры в двух поляризациях излучения,  $\sigma$  ( $k \perp c, E \perp c, H \parallel c$ ) и  $\pi$  ( $k \perp c, E \parallel c, H \perp c$ ).

Спектры люминесценции возбуждались излучением титан-сапфирового лазера (Coherent Ring laser model 899) с накачкой аргоновым лазером (Coherent Innova 90) и регистрировались при помощи монохроматора, оснащенного PbS-детектором в режиме синхронного детектирования. Для измерения времени жизни использовалось возбуждение излучением параметрического генератора на длине волны поглощения иона  $Yb^{3+}$ , накачка генератора осуществлялась третьей гармоникой излучения Nd:YAG-лазера (BMI model). Длительность импульса возбуждения составляла 10 нс. Свечение образца регистрировалось на выходе монохроматора при помощи InGaAs-детектора и цифрового осциллографа с полосой 150 МГц (Tektronix TDS 420), сигнал усреднялся за 100 измерений.

## 3. Результаты и их обсуждение

В кристаллической структуре  $GdVO_4$  позиции трехвалентного иона  $Gd^{3+}$  и замещающих его редкоземельных (РЗ) ионов обладают тетрагональной симметрией (точечная группа  $D_{2d}$ ). Волновые функции РЗ иона с нечетным

числом электронов (как в  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ ) преобразуются по неприводимым представлениям  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$  точечной группы  $D_{2d}$ . В табл.1 приведены отличные от нуля компоненты электрического и магнитного дипольных моментов для оптических переходов в данной группе симметрии. Видно, что электродипольные (ЭД) переходы  $\Gamma_7 \leftrightarrow \Gamma_6$  разрешены как для  $\sigma$ -, так и для  $\pi$ -поляризации. В то же время ЭД переходы  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$  и  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$  могут наблюдаться только для  $\sigma$ -поляризации.

Табл.1. Отличные от нуля компоненты электрического и магнитного дипольных моментов  $d_i$  и  $\mu_i$  ( $i = x, y, z$ ) соответственно переходов для точечной группы  $D_{2d}$  в случае ионов с нечетным числом электронов. Индексы  $e$  (электродипольный, ЭД) и  $m$  (магнитодипольный, МД) показывают разрешенные переходы для соответствующей поляризации.

$D_{2d}$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$
	$d_x, d_y$	$d_z, d_x, d_y$
$\Gamma_6$	$\mu_z, \mu_x, \mu_y$ ( $\sigma_{e,m}, \pi_m$ )	$\mu_x, \mu_y$ ( $\sigma_e, \pi_{e,m}$ )
	$d_z, d_x, d_y$	$d_x, d_y$
$\Gamma_7$	$\mu_x, \mu_y$ ( $\sigma_e, \pi_{e,m}$ )	$\mu_z, \mu_x, \mu_y$ ( $\sigma_{e,m}, \pi_m$ )

На рис.3 показаны спектры пропускания кристалла  $GdVO_4:Er$  (1 ат.%) в спектральной области межмультиплетного перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  иона эрбия как для  $\sigma$ -, так и для  $\pi$ -поляризации. Данный мультиплет состоит из шести дублетов, по три каждой симметрии,  $3\Gamma_6 + 3\Gamma_7$ . Мы предполагаем, что основное состояние иона  $Er^{3+}$  имеет симметрию  $\Gamma_7$ , так же как и в случаях  $YVO_4:Er$  [25] и изоструктурного  $YPO_4:Er$  [26]. Поскольку, как мы определили из спектров, первое возбужденное состояние иона  $Er^{3+}$  в исследуемом кристалле имеет энергию 39  $cm^{-1}$ , при температуре 4.5 К заселен только основной уровень, и в спектре перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  должны быть видны только шесть линий, соответствующих переходам с основного уровня симметрии ( $\Gamma_7$ ) на шесть уровней мультиплета  $^4I_{11/2}$ . Согласно правилам отбора, для  $\pi$ -поляризации разрешены три линии ЭД переходов  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ , которые мы и

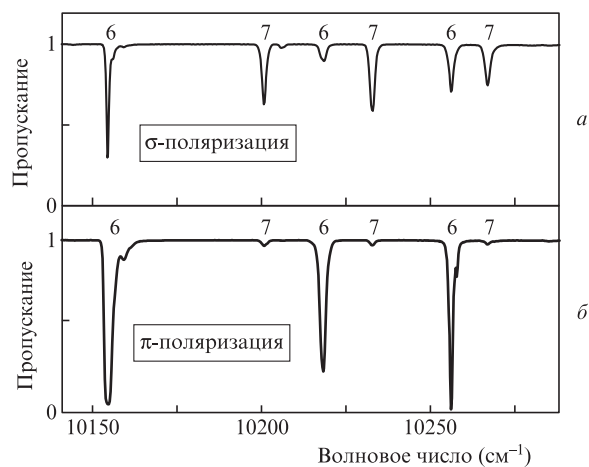


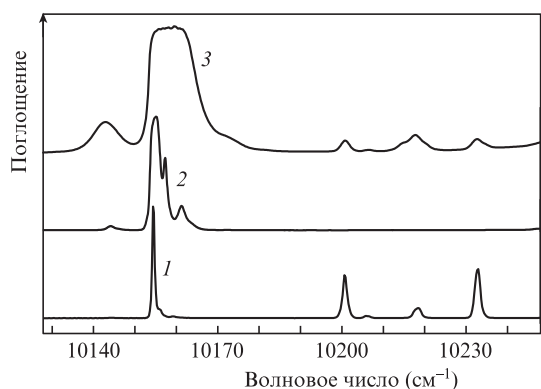
Рис.3. Спектры пропускания образца  $GdVO_4:Er$  (1 ат.%) для перехода иона  $Er^{3+}$   $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ , измеренные при температуре 4.5 К в поляризованном свете для  $\sigma$ -поляризации (а) и  $\pi$ -поляризации (б). Указаны представления группы симметрии  $D_{2d}$ : 6 ( $\Gamma_6$ ) и 7 ( $\Gamma_7$ ) уровней мультиплета  $^4I_{11/2}$ .

Табл.2. Энергии  $E$  и симметрии штарковских уровней мультиплетов  $^4I_{13/2}$  и  $^4I_{11/2}$ .

$^4I_{13/2}$		$^4I_{11/2}$	
$E$ (см $^{-1}$ )	Симметрия	$E$ (см $^{-1}$ )	Симметрия
6536.9 (6539)	7	10155	6
6537.9 (6549)	6	10200	7
6578.9 (6581)	7	10218	6
6588.9 (6591)	7	10233	7
6628.2 (6630)	6	10256	6
6679.3 (6681)	6	10267	7
6697.4 (6698)	7		

Примечание. Цифры в скобках – данные из работы [12].

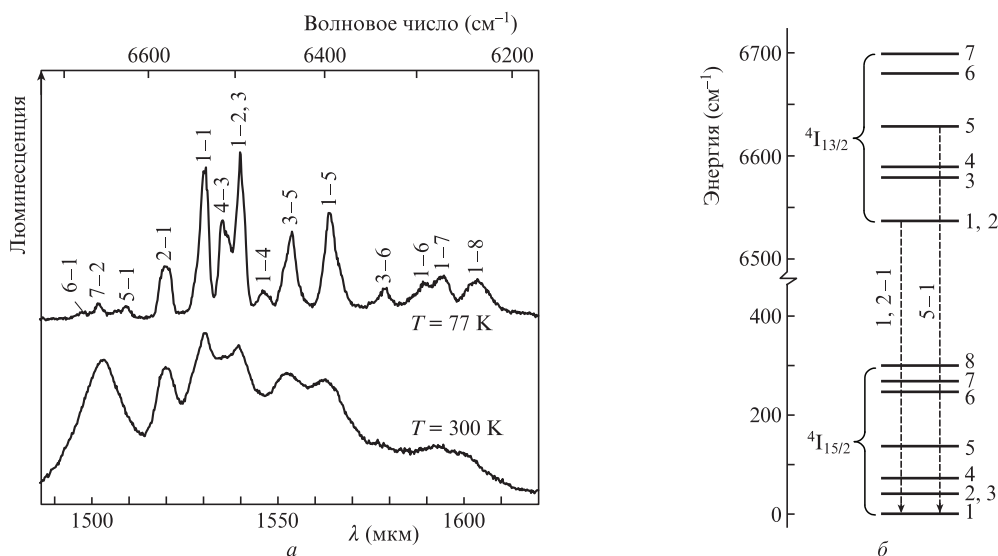
наблюдаем как сильные линии на рис.3,б. Переходы  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$  для  $\pi$ -поляризации могут проявляться только как МД. В  $\sigma$ -поляризации все переходы разрешены в ЭД приближении. Таким образом, мы смогли определить не только энергии, но и симметрии штарковских уровней мультиплета  $^4I_{11/2}$  (табл.2). В этой таблице приведены также полученные нами данные для мультиплета  $^4I_{13/2}$ . Энергии уровней мультиплета  $^4I_{13/2}$ , определенные в настоящей работе, находятся в хорошем согласии с данными [12].

Рис.4. Спектры поглощения образцов  $GdVO_4:Er$  (1 ат.%) (1),  $GdVO_4:Yb$  (2 ат.%) (2) и  $GdVO_4:Yb$  (10 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%) (3) в области 0–0 перехода иона  $Yb^{3+}$ , измеренные при температуре 4.5 К.

На рис.4 показаны спектры поглощения кристаллов  $GdVO_4:Er$  (1 ат.%),  $GdVO_4:Yb$  (2 ат.%) и  $GdVO_4:Yb$  (10 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%). Видно, что энергии нижних уровней мультиплетов  $^4I_{11/2}$  иона  $Er^{3+}$  и  $^2F_{7/2}$  иона  $Yb^{3+}$  в матрице  $GdVO_4$  совпадают, что является важнейшим условием для эффективной передачи энергии. Вблизи узких низкочастотных линий видны слабые спутники, которые связаны, вероятно, с парными центрами РЗ ионов [27, 28].

На рис.5,а показаны спектры люминесценции в области перехода  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  при комнатной и азотной температурах. При высокой температуре линии широкие, при охлаждении они заметно сужаются и происходит перераспределение интенсивностей, обусловленное изменением населенностей уровней верхнего мультиплета, определяемых бoльцмановским распределением. Анализ спектров с использованием данных табл.2 позволил однозначно идентифицировать все спектральные линии, а также надежно определить энергии верхних штарковских уровней 6, 7 и 8 мультиплета  $^4I_{15/2}$  на рис.5,а. Они составили 245, 265 и 300 см $^{-1}$ . Измеренное время жизни нижнего уровня мультиплета  $^4I_{11/2}$  для кристалла  $GdVO_4:Er$  (1 ат.%) составляет 230 мкс. Оно уменьшается до 195 мкс в случае  $GdVO_4:Yb$  (10 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%) и еще более существенно уменьшается (до 79 мкс) для кристалла  $GdVO_4:Yb$  (37 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%). При этом время жизни состояния  $^4I_{13/2}$  практически не зависит от концентрации иттербия в кристалле и составляет  $\sim 2.76$  мс. Уменьшение времени жизни состояния  $^4I_{11/2}$  при повышении концентрации иттербия связано, очевидно, с возрастанием вероятности ап-конверсии (процесс 2 на схеме рис. 1).

На рис.6 приведены формы линий в низкотемпературных спектрах пропускания для одних и тех же переходов в двух кристаллах  $GdVO_4$ : один из них легирован только эрбием, второй – эрбием и иттербием. В первом случае в спектре наблюдаются достаточно узкие линии, ширины которых определяются неоднородным уширением. Во втором случае каждая из линий имеет сложную форму, являющуюся суперпозицией нескольких линий. Подобная форма спектральных линий РЗ ионов наблюдалась нами ранее и в других соединениях смешанного состава РЗ ионов [29–31]. Она возникает тогда, когда в ближайшее

Рис.5. Спектры люминесценции кристалла  $GdVO_4:Yb$  (37 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%), измеренные при температурах 77 и 300 К (а), и схема энергетических уровней мультиплетов (основного  $^4I_{15/2}$  и возбужденного  $^4I_{13/2}$ ) с обозначением некоторых спектральных переходов (б).

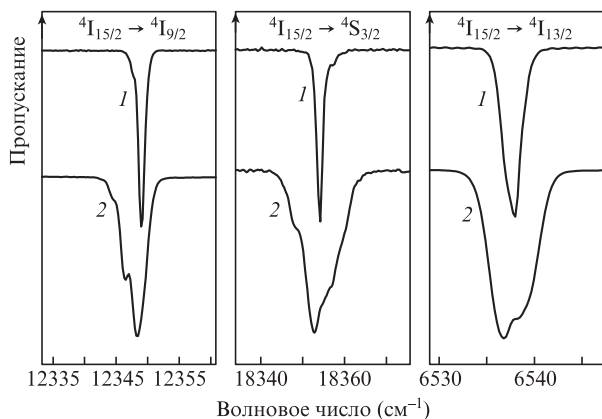


Рис.6. Спектральные линии переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  и  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  для образцов  $GdVO_4:Er$  (1 ат.%) (1) и  $GdVO_4:Yb$  (10 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%) (2), измеренные при температуре 4.5 К и демонстрирующие появление неэквивалентных центров в образце с большой концентрацией иттербия.

окружение РЗ иона попадает другой РЗ ион с отличающимся ионным радиусом. В случае  $GdVO_4$ , как показано на рис.2, каждый ион гадолиния имеет четыре ближайших соседа – иона гадолиния. В случае кристалла  $GdVO_4:Yb$  (10 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%) есть вероятность возникновения разных центров эрбия, а именно: обычного центра, окруженного четырьмя ионами гадолиния; центра, где одна ближайшая позиция занята иттербием вместо гадолиния, и т. д. Таким образом возникают неэквивалентные центры. Поскольку ионы  $Gd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  имеют различные ионные радиусы, будут возникать искажения полиэдров, обусловленные тем, что полиэдры  $GdO_8$  и  $YbO_8$  имеют одну общую сторону или, другими словами, два общих атома кислорода. В результате искажений кристаллического поля для такого центра возникают поправки к гамма-тонниану и, соответственно, поправки к энергиям штарковских уровней. Как показано в работах [30,31], интегральные интенсивности контуров, составляющих сложную линию, пропорциональны вероятностям  $P$  образования неэквивалентных центров. Такую вероятность можно рассчитать, используя формулу

$$P = C_n^4 x^4 (1-x)^{4-n}, \quad (1)$$

где  $x$  – содержание примесного иона, создающего дефекты;  $n$  – число примесных атомов в ближайшем окружении. Можно также описывать ситуацию в терминах кластеров. Основной кластер – это  $ErGd_4$ , центр с одним дефектным атомом – кластер  $ErYbGd_3$ . Используя соотношение (1) легко получить, что для  $GdVO_4:Yb$  (10 ат.%) +  $Er$  (0.5 ат.%) вероятность образования основного кластера равна  $\sim 0.65$ , первого дефектного – 0.29. Такие соотношения, на первый взгляд, качественно правильно описывают наблюдаемые в спектрах рис.6 сложные формы линий.

#### 4. Заключение

Впервые измерены поляризованные спектры пропускания кристаллов  $GdVO_4$ , легированных эрбием и иттербием. Получена информация об энергиях и симметрии штарковских уровней мультиплетов  ${}^4I_{11/2}$  и  ${}^4I_{13/2}$ . Изменение степени легирования иттербием (концентрации иттербия) изменяет вероятности протекания процессов

фононной релаксации и ап-конверсии с мультиплета  ${}^4I_{11/2}$ . Образование неэквивалентных центров эрбия при повышении концентрации иттербия приводит к сложным многоконтурным формам спектральных линий, соответствующих межмультиплетным переходам в ионе  $Er^{3+}$ .

Работа выполнена при поддержке Программы «Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов».

- Bai G., Yang Z., Lin H., Jie W., Hao J. *Nanoscale*, **10**, 9261 (2018).
- Du T., Luo Z., Yang R., Huang Y., et al. *Opt. Lett.*, **42**, 462 (2017).
- Галаган Б.И., Денкер Б.И., Егорова О.Н., Камынин В.А., Поносова А.А., Сверчков С.Е., Семенов С.Л., Цветков В.Б. *Квантовая электроника*, **48**, 550 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 550 (2018)].
- Du K., Xu X., Yao S., Lei P., Dong L., Zhang M., Feng J., Zhang H. *CrystEngComm*, **40**, 1945 (2018).
- Zhang Q., Yue S., Sun H., Wang X., Hao X., An S. *Mater. Chem. C*, **5**, 3838 (2017).
- Wolter B., Pullen M.G., Baudisch M., Sclafani M., Hemmer M., Senftleben A., Schröter C.D., et al. *Phys. Rev. X*, **5**, 021034 (2015).
- Min B.H., Jung K.Y. *RSC Adv.*, **9**, 20002 (2019).
- Gavrilović T.V., Jovanović D.J., Lojpur V., Dramićanin M.D. *Sci. Sintering*, **47**, 221 (2015).
- Gavrilović T.V., Jovanović D.J., Lojpur V., Nikolić A., Dramićanin M.D. *Sci. Rep.*, **4**, 4209 (2014).
- Хрущалина С.А., Рябочкина П.А., Кяшкин В.М., Ванецев А.С., Гайтко О.М., Табачкова Н.Ю. *Письма в ЖЭТФ*, **103**, 342 (2016) [*JETP Lett.*, **103**, 302 (2016)].
- Petrov V.V., Pstryakov E.V., Trunov V.I., et al. *Proc. SPIE*, **6731**, 67310I (2007).
- Ter-Gabrielyan N., Fromzel V., Ryba-Romanowski W., Lukaszewicz T., Dubinskii M. *Opt. Express*, **20**, 6080 (2012).
- Savchuk O.A., Carvajal J.J., Cascales C., Aguiló M., Díaz F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 7266 (2016).
- Mahata M.K., Tiwari S.P., Mukherjee S., Kumar K., Rai V.K. *J. Opt. Soc. Am. B*, **31** (8), 1814 (2014).
- Sokolska I., Heumann E., Kiick S., et al. *Adv. Sol.-State Lasers*, **50**, 378 (2001).
- Zhuang N.F., Hu X.L., et al. *Appl. Phys. B*, **82**, 607 (2006).
- Dimitrov D., Rafailov P., Marinova V., et al. *J. Phys. Conf. Ser.*, **794**, 012029 (2017).
- Huber G., Kränkel C., Petermann C. *J. Opt. Soc. Am. B*, **27**, B93 (2010).
- Горбаченя К.Н., Кисель В.Э., Яскоевич А.С., Матросов В.Н., Толстик Н.А., Кулешов Н.В. *ЖИТС*, **82**, 214 (2015) [*J. Appl. Spectrosc.*, **82**, 208 (2015)].
- Mullica D.F., Sappenfield E.L., Abraham A.A., Chakoumakos B.C., Boatner L.A. *Inorgan. Chim. Acta*, **248**, 88 (1996).
- Триксев А.И., Камынин В.А., Цветков В.Б., Игрин П.А. *Квантовая электроника*, **48**, 1109 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 1109 (2018)].
- Горлачук П.В., Иванов А.В., Курносос В.Д., Курносос К.В., Мармалюк А.А., Романцевич В.И., Симаков В.А., Чернов Р.В. *Квантовая электроника*, **48**, 495 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 495 (2018)].
- Дюделев В.В., Михайлов Д.А., Андреев А.Д. и др. *Квантовая электроника*, **49**, 1158 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 1158 (2019)].
- Поносова А.А., Азанова И.С., Миронов Н.К., Яшков М.В., Рюмкин К.Е., Кель О.Л., Шаронова Ю.О., Мелькумов М.А. *Квантовая электроника*, **49**, 693 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 693 (2019)].
- Capobianco J.A., Kabro P., Ermeneux F.S., Moncorge R., Bettinelli M., Cavalli E. *Chem. Phys.*, **214**, 329 (1997).
- Popova M.N., Klimin S.A., Moiseev S.A., Gerasimov K.I., Minnegaliev M.M., Baibekov E.I., Shakurov G.S., Bettinelli M., Chou M.C. *Phys. Rev. B*, **99**, 235151 (2019).
- Pytalev D.S., Klimin S.A., Popova M.N. *Phys. Lett. A*, **372**, 3506 (2008).
- Pytalev D.S., Klimin S.A., Popova M.N. *Phys. Lett. A*, **372**, 2332 (2008).
- Sattayaporn S., Loiseau P., Aka G., Klimin S., Boldyrev K., Mavrin B. *J. Luminesc.*, **219**, 116895 (2020).
- Popova M.N., Klimin S.A., Higel P., Dhalenne G. *Phys. Lett. A*, **354**, 487 (2006).
- Narozhnyy M.V., Klimin S.A., Popova E.A., Dhalenne G. *J. Rare Earths*, **27**, 603 (2009).