

УДК 535.343.2,535.35

## РОСТ КРИСТАЛЛА И АНАЛИЗ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ $f - f$ -ПЕРЕХОДОВ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА В ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ОРТОБОРАТЕ

М. П. ДЕМЕШ<sup>1)</sup>, К. Н. ГОРБАЧЕНЯ<sup>1)</sup>, В. Э. КИСЕЛЬ<sup>1)</sup>,  
Е. А. ВОЛКОВА<sup>2)</sup>, В. В. МАЛЬЦЕВ<sup>2)</sup>, Е. В. КОПОРУЛИНА<sup>2)</sup>,  
А. А. КОРНИЕНКО<sup>3)</sup>, Е. Б. ДУНИНА<sup>3)</sup>, Н. В. КУЛЕШОВ<sup>1)</sup>

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

<sup>2)</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, 119991, г. Москва, Россия

<sup>3)</sup>Витебский государственный технологический университет,  
пр. Московский, 72, 210038, г. Витебск, Беларусь

Кристалл иттрий-алюминиевого бората  $YAl_3(BO_3)_4$ , активированный ионами  $Pr^{3+}$ , выращен методом кристаллизации из раствора в расплаве. Размер полученного образца составил  $20 \times 10 \times 10$  мм. Коэффициент распределения иона-активатора изменяется от 0,6 до 0,8, что приводит к средней концентрации ионов  $Pr^{3+}$   $1,1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Спектры поглощения из основного состояния  $^3H_4$  зарегистрированы в поляризованном свете. Кристалл обладает выраженной анизотропией поглощения. С использованием модифицированной теории Джадда – Офельта определены интенсивности переходов с поглощением и испусканием, а также коэффициенты ветвления люминесценции и время жизни метастабильных уровней  $^3P_0$  и  $^1D_2$ .

**Ключевые слова:** кристаллизация из раствора в расплаве; редкоземельные алюминиевые бораты; празеодим; поглощение; интенсивности переходов.

**Благодарность.** Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12091 мк).

---

### Образец цитирования:

Демеш МП, Горбаченя КН, Кисель ВЭ, Волкова ЕА, Мальцев ВВ, Копорулина ЕВ, Корниенко АА, Дунина ЕБ, Кулешов НВ. Рост кристалла и анализ интенсивностей  $f - f$ -переходов ионов празеодима в иттрий-алюминиевом ортоборате. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2022;1:4–13.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-1-4-13>

### For citation:

Demesh MP, Gorbachenya KN, Kisel VE, Volkova EA, Maltsev VV, Koporulina EV, Kornienko AA, Dunina EB, Kuleshov NV. Crystal growth and  $f - f$  transition intensities analysis of praseodymium ions in yttrium-aluminum orthoborates. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;1:4–13. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-1-4-13>

---

Сведения об авторах см. на с. 12–13.

Information about the authors see p. 12–13.

CRYSTAL GROWTH AND f – f TRANSITION  
INTENSITIES ANALYSIS OF PRASEODYMIUM IONS  
IN YTTRIUM-ALUMINUM ORTHOBORATES

M. P. DEMESH<sup>a</sup>, K. N. GORBACHENYA<sup>a</sup>, V. E. KISEL<sup>a</sup>,  
E. A. VOLKOVA<sup>b</sup>, V. V. MALTSEV<sup>b</sup>, E. V. KOPORULINA<sup>b</sup>,  
A. A. KORNIENKO<sup>c</sup>, E. B. DUNINA<sup>c</sup>, N. V. KULESHOV<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup>Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

<sup>c</sup>Vitebsk State University of Technology, 72 Maskoŭski Avenue, Vitebsk 210038, Belarus

Corresponding author: M. P. Demesh (maxim.demesh@bntu.by)

A  $\text{Pr}^{3+} : \text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal with sizes of  $20 \times 10 \times 10$  mm was grown from high-temperature solution and its structural and spectroscopic properties were investigated. The distribution coefficient of praseodymium ranged from 0.6 to 0.8, that yield to the  $\text{Pr}^{3+}$  ion concentration of  $1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Visible and infrared groundstate absorption ( $^3\text{H}_4$ ) was measurement in dependence on the polarisation. The absorption spectra of the  $\text{Pr}^{3+} : \text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  exhibit pronounced polarisation anisotropy. The modified Judd – Ofelt theory was applied to evaluate the transitions intensities in absorption and emission, branching ratios and radiative lifetimes of the metastable levels  $^3\text{P}_0$  and  $^1\text{D}_2$ .

**Keywords:** flux growth; rare-earth aluminum borates; praseodymium; absorption; transition intensities.

**Acknowledgements.** This research was supported by Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-29-12091 mk).

## Введение

Для твердотельных лазеров видимой области спектра используют кристаллы, активированные ионами редкоземельных элементов ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ), которые позволяют получать видимую генерацию при непосредственной накачке лазерными диодами видимого спектрального диапазона [1]. На данный момент можно утверждать, что ион празеодима ( $\text{Pr}^{3+}$ ) является наиболее перспективным, поскольку на празеодимсодержащих кристаллах получена эффективная генерация на многих переходах этого иона в видимом спектральном диапазоне и достигнуты высокие мощности лазерного излучения [2–6]. Фторсодержащие кристаллы, обладающие малой энергией фононов, меньшим воздействием кристаллического поля на ион-активатор и большей шириной запрещенной зоны по сравнению с оксидными кристаллами, наилучшим образом подходят для активации их ионами празеодима. Тем не менее была получена генерация и в оксидных матрицах  $\text{Pr}^{3+} : \text{YAlO}_3$  [5],  $\text{Pr}^{3+} : \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  [6]. Работа исследователей по поиску празеодимсодержащих сред активно продолжается в наши дни, что подкрепляется доступностью лазерных диодов на основе InGaN, излучающих в сине-фиолетовой области спектра.

Среди оксидных кристаллов особый интерес представляют кристаллы алюминиевых ортоборатов, которые обладают относительно низкой силой кристаллического поля ( $18\,000 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$  [7]), которая сравнима с таковой фторидных кристаллов. К настоящему времени имеется ряд работ, посвященных люминесцентным свойствам празеодимсодержащих кристаллов ортоборатов [8; 9], а также анализу кристаллического поля [10]. При этом размеры исследуемых в них образцов не превышали  $3 \times 3 \times 5$  мм. В данной работе были рассмотрены рост и оптические свойства кристалла  $\text{Pr}^{3+} : \text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (далее –  $\text{Pr} : \text{YAB}$ ) для оценки перспективности его использования в качестве активной среды твердотельных лазеров видимой области спектра.

## Материалы и методы исследования

Кристалл  $\text{Pr} : \text{YAB}$  выращивался на затравку из раствора-расплава в интервале температур 1000–1050 °С. В качестве растворителя использовался хорошо зарекомендовавший себя расплав на основе тримолибдата калия  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ . Соотношение кристаллообразующих оксидов  $R_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  ( $R = \text{Y}, \text{Pr}$ ) и растворителя (2 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 90 мас. %  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , 8 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) в системе составляло 17 и 83 мас. % соответственно. При этом отношение кристаллообразующих компонентов соответствовало стехиометрическому соотношению в формуле, т. е.  $R_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 3 : 4$  (в мольных долях), а концентрация празеодима в шихте – 2,5 мол. % от позиции иттрия в кристалле. Исходные реагенты  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_3$  тщательно измельчались, смешивались и в платиновом тигле емкостью 250 мл помещались в ростовую установку. Борный ангидрид наплавлялся непосредственно в тигель

в процессе подготовки опыта во избежание поглощения им паров воды из воздуха.  $K_2Mo_3O_{10}$  представлял собой стехиометрическую смесь  $MoO_3$  и  $K_2MoO_4$ . При выращивании кристалла  $Pr : YAB$  использовались оксиды празеодима и иттрия чистотой 99,996 %, все остальные реактивы соответствовали стандарту ОСЧ. Предварительно по изменению веса и характера поверхности пробной затравки определялась температура насыщения ( $T_n$ ) раствора-расплава. Затем кристаллодержатель с закрепленным на нем кристаллом-затравкой погружался в раствор-расплав при температуре, на  $2^\circ C$  превышающей  $T_n$ , и температура в кристаллизационной камере в процессе роста понижалась с переменной скоростью  $0,04–0,06^\circ C/ч$ . Затравки были предварительно получены методом спонтанной кристаллизации из аналогичного по составу раствора-расплава.

Состав выращенного монокристалла  $Pr : YAB$  был изучен на аналитическом сканирующем электронном микроскопе LEO 1420VP (*Zeiss*, Германия) с микроанализатором INCA 350 (*Oxford Instruments*, Великобритания). Анализ проводился без предварительной подготовки образцов на хорошо развитых естественных ростовых поверхностях граней ромбоэдра. Коэффициент распределения катионов  $Pr^{3+}$

рассчитывался по формуле  $K_{распр} = \frac{C_{кр}}{C_{раств.-распл}}$ , где  $C_{кр}$  – измеренное содержание празеодима в кристалле;

$C_{раств.-распл}$  – исходное содержание празеодима в шихте.

Рентгенографические исследования  $Pr : YAB$  выполнены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре АДП-2 ( $CoK_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$ ), непрерывный режим съемки, интервал углов  $2\theta$  – от  $6$  до  $110^\circ$ ). Для идентификации использовались программный пакет *Match* и база данных PCPDFWIN PDF-2 (*International Centre for Diffraction Data*, ICDD). Параметры элементарной ячейки рассчитывались с помощью программы *DICVOL06* для 29 дифракционных рефлексов [11].

Спектры поглощения исследуемого кристалла, соответствующие переходам из основного состояния  $^3H_4$  на вышележащие, регистрировались в поляризованном свете с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000 (*VARIAN*, США). Спектральная ширина щели составляла  $1,0$  и  $0,09 \text{ нм}$  для инфракрасного и видимого спектральных диапазонов соответственно.

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*). Излучение люминесценции фокусировалось на входной щели монохроматора МДР-12 и регистрировалось быстродействующим фотоприемником G5460 (*Hamamatsu Photonics*, Япония), соединенным с осциллографом TDS3052B (*Tektronix*, США).

## Результаты и их обсуждение

**Структурные свойства кристалла  $Pr : YAB$ .** Прозрачный, достаточно однородный монокристалл  $Pr : YAB$  (рис. 1) выращен на затравку из раствора-расплава следующего состава: 17 мас. %  $Pr : YAB$ , 83 мас. % растворителя (2 мас. %  $Y_2O_3$ , 90 мас. %  $K_2Mo_3O_{10}$ , 8 мас. %  $B_2O_3$ ). Полученный образец размером  $20 \times 10 \times 10 \text{ мм}$  не содержит видимых включений и имеет типичную для боратов со структурой хантита огранку, представляющую собой комбинацию двух тригональных призм и ромбоэдра (см. рис. 1).

Состав кристалла  $Pr : YAB$  приведен в табл. 1. Как следует из представленных данных, коэффициент распределения иона празеодима меньше единицы и изменяется в пределах от  $0,6$  до  $0,8$ . Очевидно, это связано с отличием ионных радиусов катионов  $Pr^{3+}$  и  $Y^{3+}$  ( $0,99$  и  $0,90 \text{ \AA}$  соответственно [12]). Таким образом, средняя по объему концентрация ионов празеодима  $N_0$  может быть принята равной  $1,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует содержанию  $1,67 \text{ ат. \%}$ .

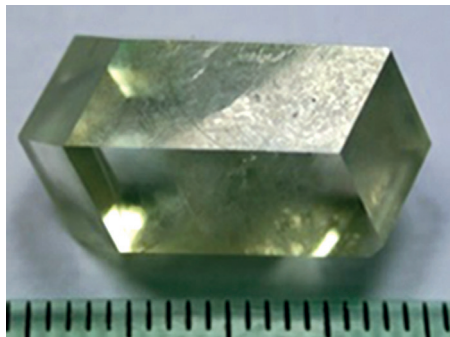


Рис. 1. Монокристалл  $Pr : YAB$   
Fig. 1.  $Pr : YAB$  monocrystal

Таблица 1

Состав кристалла  $(Pr_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$   
( $x = 0,025$  в исходной шихте)

Table 1

Chemical composition of  $(Pr_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$  crystal  
( $x = 0.025$  in the melt)

| Точка анализа | Состав кристалла                    | $K_{распр}$ |
|---------------|-------------------------------------|-------------|
| 1             | $(Pr_{0,015}Y_{0,985})Al_3(BO_3)_4$ | 0,60        |
| 2             | $(Pr_{0,02}Y_{0,98})Al_3(BO_3)_4$   | 0,80        |
| 3             | $(Pr_{0,016}Y_{0,984})Al_3(BO_3)_4$ | 0,64        |
| 4             | $(Pr_{0,015}Y_{0,985})Al_3(BO_3)_4$ | 0,60        |
| 5             | $(Pr_{0,018}Y_{0,982})Al_3(BO_3)_4$ | 0,72        |

Полученный рентгенодифракционный спектр (рис. 2) хорошо согласуется с данными ICDD по итрий-алюминиевому борату  $YAl_3(BO_3)_4$  (ICDD # 72-1978). По результатам индирования дифрактограммы с помощью программы *DICVOL06* по 29 разрешенным пикам для гексагональной сингонии установлено, что выращенное соединение демонстрирует следующие параметры элементарной ячейки:  $a = b = 9,3002(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,2434(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 542,57 \text{ \AA}^3$ .

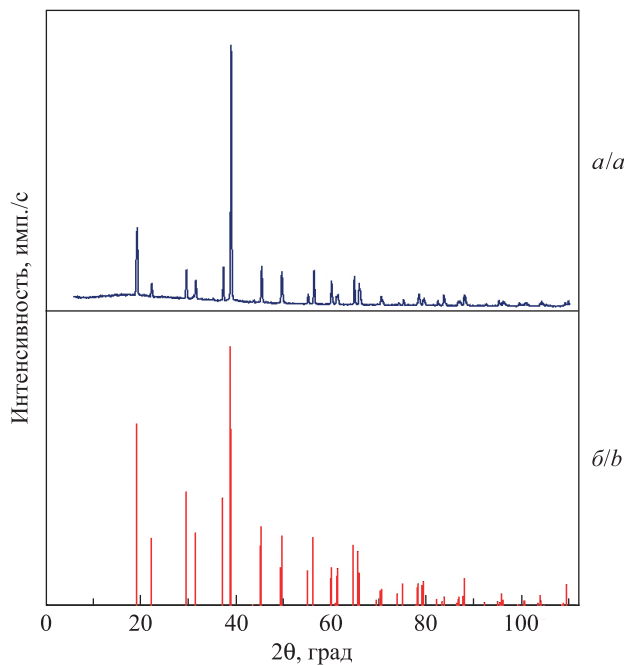


Рис. 2. Сопоставление экспериментальной дифрактограммы Pr : YAB (а) и теоретического спектра  $YAl_3(BO_3)_4$  (ICDD # 72-1978) (б)

Fig. 2. XRPD patterns of Pr : YAB crystal (a) and calculated from  $YAl_3(BO_3)_4$  CIF-file (ICDD # 72-1978) (b)

**Оптические свойства кристалла Pr : YAB.** На рис. 3 представлен спектр поглощения кристалла Pr : YAB в неполяризованном свете в области прозрачности матрицы 170–2200 нм. В исследуемом спектральном диапазоне наблюдаются несколько полос поглощения. Широкая интенсивная полоса с пиком, приходящимся на длину волны около 233 нм, может быть отнесена к межконфигурационному переходу  $4f^2 \rightarrow 4f5d$ . При этом наблюдаемое положение данной полосы хорошо согласуется с энергией возбужденной конфигурации  $\Delta_d = 43\,321 \pm 750 \text{ см}^{-1}$ , полученной на основе подхода, описанного в [7]. Ряд узких интенсивных линий относятся к переходам иона празеодима между основным состоянием  $^3H_4$  и возбужденными состояниями  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$ ,  $^1G_4$ ,  $^1D_2$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  и  $^1I_6$ . При этом высокоэнергетический уровень  $^1S_0$  электронной конфигурации  $4f^2$  расположен внутри возбужденной электронной конфигурации  $4f5d$ . Две слабоинтенсивные широкие полосы в области длин волн 420 и 650 нм относятся к поглощению примесного иона  $Cr^{3+}$ .

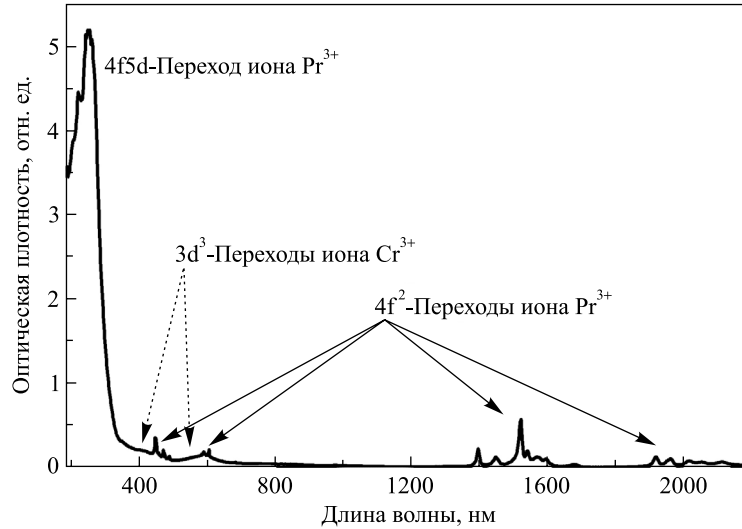


Рис. 3. Спектр поглощения кристалла Pr : YAB в неполяризованном свете  
 Fig. 3. Unpolarised absorption spectrum of Pr : YAB crystal

Спектры сечения поглощения  $\sigma_{\text{полг}}$  иона празеодима в кристалле Pr : YAB показаны на рис. 4. В кристалле наблюдается анизотропия поглощения с преобладанием  $\sigma$ -состояния поляризации. В видимом спектральном диапазоне пиковое значение сечения поглощения  $4,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  приходится на длину волны 472,3 нм с шириной полосы 0,66 нм. Однако для накачки существующими лазерными диодами на основе InGaN целесообразно использовать полосу  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ , обладающую значениями сечений поглощения около  $3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ , но большей шириной (около 1,6 нм) для двух состояний поляризации.

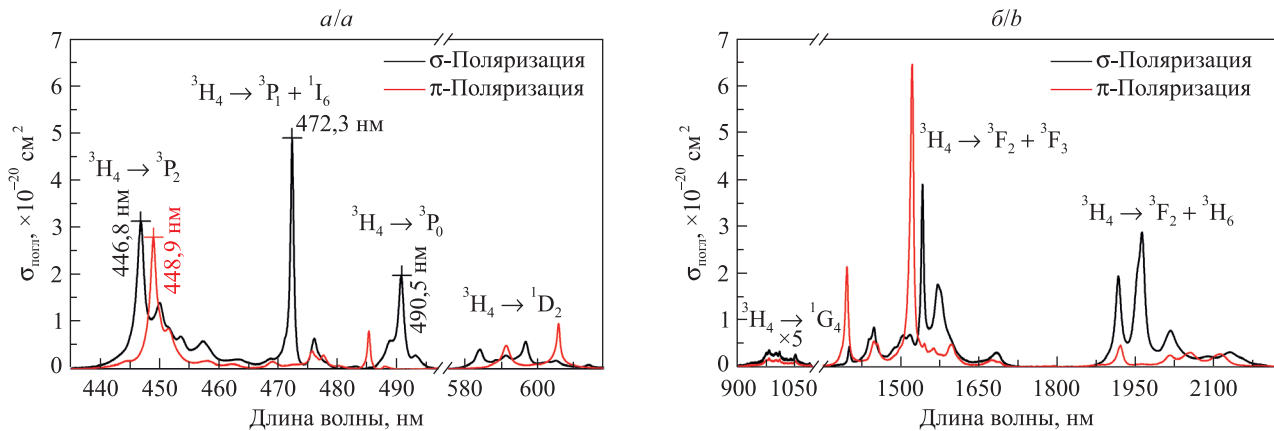


Рис. 4. Спектры сечения поглощения кристалла Pr : YAB в поляризованном свете в видимой (а) и инфракрасной (б) областях спектра  
 Fig. 4. Polarised ground state absorption cross sections of Pr : YAB in the visible (a) and infrared (b) spectral regions

Для определения излучательных свойств кристалла Pr : YAB была использована модифицированная теория Джадда – Офельта (мД-О) [13], которая, по сравнению с классическим подходом (Д-О), учитывает низкоэнергетическое положение возбужденной f – d-конфигурации, влияющей на интенсивность внутриконтинуальных f – f-переходов. Сила осциллятора электродипольного перехода  $f_{ED}$  определяется выражением

$$f_{ED}(JJ') = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left[ 1 + 2\alpha(E_J + E_{J'} + 2E_f^0) \right] \left| \left\langle 4f^n [SL] J \parallel U^{(t)} \parallel 4f^n [S'L'] J' \right\rangle \right|^2,$$

где  $\Omega_t$  – параметры интенсивности;  $\alpha$  – параметр, обусловленный конфигурационным взаимодействием;  $E_J$  и  $E_{J'}$  – энергии начального и конечного мультиплетов;  $E_f^0$  – среднее значение (центр тяжести) энергии

4f-конфигурации. Значения матричных элементов  $\|U^{(t)}\|$  (табл. 2) определены в приближении промежуточной связи для свободного иона  $\text{Pr}^{3+}$  на основе данных работы [10].

Таблица 2

Квадраты приведенных матричных элементов  $\|U^{(t)}\|$   
для переходов  $J \rightarrow J'$  иона  $\text{Pr}^{3+}$

Table 2

Squared matrix-elements  $\|U^{(t)}\|$  for the  $J \rightarrow J'$  transitions of  $\text{Pr}^{3+}$  ion

| $SLJ$          | $S'L'J'$       | $\ U^{(2)}\ $ | $\ U^{(4)}\ $ | $\ U^{(6)}\ $ |
|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| $^3\text{H}_4$ | $^3\text{H}_5$ | 0,109 4       | 0,203 4       | 0,609 5       |
|                | $^3\text{H}_6$ | 0,000 2       | 0,032 2       | 0,140 8       |
|                | $^3\text{F}_2$ | 0,508 4       | 0,403 7       | 0,118 8       |
|                | $^3\text{F}_3$ | 0,065 8       | 0,348 3       | 0,699 4       |
|                | $^3\text{F}_3$ | 0,065 8       | 0,348 3       | 0,699 4       |
|                | $^1\text{G}_4$ | 0,001 4       | 0,006 3       | 0,022 1       |
|                | $^1\text{D}_2$ | 0,002 0       | 0,017 7       | 0,052 7       |
|                | $^3\text{P}_0$ | 0,000 0       | 0,171 9       | 0,000 0       |
|                | $^3\text{P}_1$ | 0,000 0       | 0,172 1       | 0,000 0       |
| $^1\text{D}_2$ | $^1\text{I}_6$ | 0,008 4       | 0,046 8       | 0,021 4       |
|                | $^3\text{H}_6$ | 0,002 0       | 0,017 7       | 0,052 7       |
|                | $^3\text{H}_5$ | 0,000 0       | 0,002 3       | 0,000 3       |
|                | $^3\text{H}_6$ | 0,000 0       | 0,070 1       | 0,006 8       |
|                | $^3\text{F}_2$ | 0,014 0       | 0,087 4       | 0,000 0       |
|                | $^3\text{F}_3$ | 0,032 7       | 0,018 6       | 0,000 0       |
|                | $^3\text{F}_4$ | 0,584 5       | 0,000 1       | 0,018 6       |
| $^3\text{P}_0$ | $^1\text{G}_4$ | 0,317 3       | 0,051 3       | 0,078 4       |
|                | $^3\text{H}_6$ | 0,000 0       | 0,171 9       | 0,000 0       |
|                | $^3\text{H}_5$ | 0,000 0       | 0,000 0       | 0,000 0       |
|                | $^3\text{H}_6$ | 0,000 0       | 0,000 0       | 0,072 6       |
|                | $^3\text{F}_2$ | 0,295 3       | 0,000 0       | 0,000 0       |
|                | $^3\text{F}_3$ | 0,000 0       | 0,000 0       | 0,000 0       |
|                | $^3\text{F}_4$ | 0,000 0       | 0,113 6       | 0,000 0       |
|                | $^1\text{D}_2$ | 0,015 8       | 0,000 0       | 0,000 0       |

Экспериментальные значения сил осцилляторов  $f_{\text{exp}}(JJ')$  вычислялись на основе зарегистрированных спектров поглощения по формуле

$$f_{\text{exp}}(JJ') = \frac{mc^2}{\pi e^2 N_0 \lambda^2} \int \frac{k_{JJ'}^\pi(\lambda) + 2k_{JJ'}^\sigma(\lambda)}{3} d\lambda,$$

где  $k_{JJ'}^\pi$  и  $k_{JJ'}^\sigma$  – коэффициент поглощения для  $\pi$ - и  $\sigma$ -состояний поляризации. Параметры  $\Omega_i$  и  $\alpha$  определялись на основе экспериментальных ( $f_{\text{exp}}$ ) и теоретических ( $f_{ED}$  и  $f_{MD}$ ) значений сил осцилляторов (табл. 3) по методу наименьших квадратов. Вклад магнитодипольного ( $MD$ ) механизма в общую вероятность переходов был учтен при определении сил осцилляторов в поглощении и испускании. Искомые величины имеют следующие значения:  $\Omega_2 = 11,42 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ,  $\Omega_4 = 1,93 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ,  $\Omega_6 = 8,96 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  и  $\alpha = 0,233 \text{ см}^{-1}$ . Среднеквадратичное отклонение составило  $0,19 \cdot 10^{-6}$ .

Полученные значения  $\Omega_i$  и  $\alpha$  позволили определить значения вероятностей спонтанных переходов  $A$ , коэффициентов ветвления люминесценции  $\beta$  (табл. 4) и излучательного времени жизни  $\tau_{\text{изл}}$  уровней  $^3\text{P}_0$  и  $^1\text{D}_2$ .

Таблица 3

Теоретические ( $f_{\text{exp}}$ ) и экспериментальные ( $f_{ED}$  и  $f_{MD}$ ) значения сил осцилляторов для кристалла Pr : YAB

Table 3

Experimental ( $f_{\text{exp}}$ ) and calculated ( $f_{ED}$  and  $f_{MD}$ ) oscillator strength in Pr : YAB crystal

| $SLJ$          | $S'L'J'$                      | $E, \text{cm}^{-1}$ | $f_{\text{exp}}$ | $f_{ED}$ | $f_{MD}$ |
|----------------|-------------------------------|---------------------|------------------|----------|----------|
| $^3\text{H}_4$ | $^3\text{H}_6 + ^3\text{F}_2$ | 5000                | 3,643            | 3,639    | –        |
|                | $^3\text{F}_3 + ^3\text{F}_4$ | 6677                | 7,517            | 7,530    | 0,0008   |
|                | $^1\text{G}_4$                | 9869                | 0,352            | 0,274    | 0,0005   |
|                | $^1\text{D}_2$                | 16 742              | 1,958            | 1,651    | –        |
|                | $^3\text{P}_0$                | 20 432              | 1,557            | 1,497    | –        |
|                | $^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$ | 21 321              | 3,468            | 3,516    | –        |
|                | $^3\text{P}_2$                | 22 219              | 6,713            | 6,761    | –        |

Таблица 4

Вероятности переходов ( $A$ ) и коэффициенты ветвления люминесценции ( $\beta$ ) в кристалле Pr : YAB

Table 4

The calculated radiative probabilities ( $A$ ) and fluorescence branching ratios ( $\beta$ ) in Pr : YAB crystal

| $SLJ$          | $S'L'J'$       | $\lambda, \text{nm}$ | $\beta$ | $A, \text{s}^{-1}$                        |
|----------------|----------------|----------------------|---------|---|
| $^3\text{P}_0$ | $^1\text{D}_2$ | 2710,0               | 0,001   | 55,79                                     |
|                | $^1\text{G}_4$ | 946,7                | 0,007   | 623,88                                    |
|                | $^3\text{F}_4$ | 746,2                | 0,032   | 2681,29                                   |
|                | $^3\text{F}_3$ | 708,8                | 0,000   | 0,00                                      |
|                | $^3\text{F}_2$ | 652,9                | 0,679   | 57 350,12                                 |
|                | $^3\text{H}_6$ | 632,6                | 0,145   | 12 242,13                                 |
|                | $^3\text{H}_5$ | 555,9                | 0,000   | 0,00                                      |
|                | $^3\text{H}_4$ | 489,4                | 0,136   | 11 456,35                                 |
| $^1\text{D}_2$ | $^1\text{G}_4$ | 1455,0               | 0,142   | 1382,38                                   |
|                | $^3\text{F}_4$ | 1029,6               | 0,570   | 5557,99                                   |
|                | $^3\text{F}_3$ | 959,9                | 0,042   | 401,14 <sup>ED</sup> + 4,66 <sup>MD</sup> |
|                | $^3\text{F}_2$ | 860,1                | 0,043   | 419,60 <sup>ED</sup> + 3,37 <sup>MD</sup> |
|                | $^3\text{H}_6$ | 825,2                | 0,029   | 286,31                                    |
|                | $^3\text{H}_5$ | 699,3                | 0,002   | 16,34                                     |
|                | $^3\text{H}_4$ | 597,3                | 0,172   | 1681,26                                   |

Приведенный расчет показывает, что основная доля испускаемой с уровня  $^3\text{P}_0$  энергии (около 68 %) приходится на переход  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  в красной области спектра. Излучательное время жизни возбужденного состояния  $^3\text{P}_0$ , равное 12 мкс, превосходит таковое у большинства празеодимсодержащих оксидных кристаллов [1]. Однако высокое значение энергии фонона ( $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) в кристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [10] и малый энергетический зазор между уровнями  $^3\text{P}_0$  и  $^1\text{D}_2$  ( $3463 \text{ cm}^{-1}$  [14]) приводят к сильному тушению люминесценции с данного уровня. Оценочное значение скорости безызлучательной релаксации составляет около  $1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  [15]. Кроме того, опустошение верхнего лазерного уровня ускоряется процессами кросс-релаксации  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2 : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  и  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4 : ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$  [14]. Зарегистрировать кинетику затухания люминесценции с уровня  $^3\text{P}_0$  не удалось.

Излучательное время жизни уровня  $^1D_2$ , определенное по теории мД-О, составило 102 мкс. Больше половины испускаемой с уровня энергии (около 57 %) приходится на спектральную область около 1 мкм (переход  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ). Высокоэнергетический фононный спектр кристалла  $YAl_3(BO_3)_4$  не приводит к многофононной релаксации с уровня  $^1D_2$  ввиду относительно большого энергетического зазора ( $\sim 6500 \text{ см}^{-1}$ ) между мультиплетами  $^1D_2$  и  $^3F_4$ . Однако резонансный процесс кросс-релаксации  $^1D_2 \rightarrow ^1G_4 : ^3H_4 \rightarrow ^3F_3$  [16] приводит к безызлучательной релаксации возбуждения с уровня  $^1D_2$ . Неэкспоненциальный характер затухания люминесценции свидетельствует о наличии кросс-релаксационного тушения люминесценции. Для наглядности на рис. 5 показана кинетика затухания люминесценции с данного уровня. Измеренное время жизни уровня составляет 14 мкс, что приводит к квантовому выходу люминесценции около 14 %.

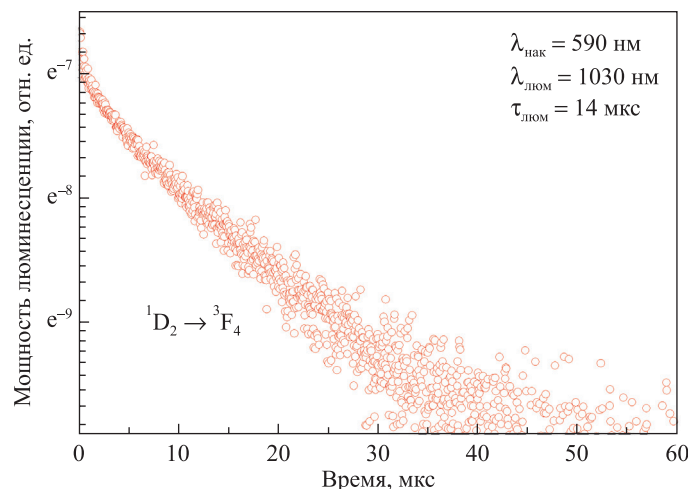


Рис. 5. Кривая затухания люминесценции с уровня  $^1D_2$  в кристалле Pr : YAB

Fig. 5. Fluorescence decay curve of the  $^1D_2$  level of Pr : YAB crystal

Переходы с уровня  $^1G_4$  в кристаллах празеодимсодержащих ортоборатов не представляют интереса ввиду еще меньшего, по сравнению с уровнями  $^3P_0$  и  $^1D_2$ , энергетического зазора (около  $2700 \text{ см}^{-1}$ ) между мультиплетами  $^1G_4$  и  $^3F_4$ , что в совокупности приводит к эффективному тушению люминесценции с данного уровня.

### Заключение

В данной работе представлены результаты роста и исследований оптических свойств кристалла  $YAl_3(BO_3)_4$ , активированного ионами  $Pr^{3+}$ . Образец размером  $20 \times 10 \times 10$  мм без видимых включений и трещин был выращен методом раствор-расплавной кристаллизации. Усредненное по объему содержание ионов празеодима составило 1,67 ат. %, учитывая среднее значение коэффициента распределения иона-активатора, равное 0,67. На основе поляризованных спектров поглощения определены спектры сечений поглощения в видимой и инфракрасной областях спектра. Набор приведенных матричных элементов был вычислен в L – S-приближении. Модифицированным методом Джадда – Офельта определены параметры интенсивности иона празеодима в кристалле Pr : YAB. На их основе рассчитаны вероятности переходов, коэффициенты ветвления люминесценции, а также излучательное время жизни уровней  $^3P_0$  и  $^1D_2$ , равное 12 и 102 мкс соответственно. Многофононная релаксация в кристалле  $YAl_3(BO_3)_4$  приводит к эффективному опустошению уровня  $^3P_0$ . В свою очередь, уровень  $^1D_2$  с временем жизни люминесценции 14 мкс характеризуется квантовым выходом люминесценции около 14 % и кросс-релаксационным механизмом тушения люминесценции.

### Библиографические ссылки / References

1. Kränkel C, Marzahl D-T, Moglia F, Huber G, Metz PW. Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers. *Laser & Photonics Reviews*. 2016;10(4):548–568. DOI: 10.1002/lpor.201500290.
2. Metz PW, Reichert F, Moglia F, Müller S, Marzahl D-T, Kränkel C, et al. High-power red, orange, and green  $Pr^{3+}$  :  $LiYF_4$  lasers. *Optics Letters*. 2014;39(11):3193–3196. DOI: 10.1364/OL.39.003193.



3. Tanaka H, Fujita S, Kannari F. High-power visibly emitting  $\text{Pr}^{3+}$ : YLF laser end pumped by single-emitter or fiber-coupled GaN blue laser diodes. *Applied Optics*. 2018;57(21):5923–5928. DOI: 10.1364/AO.57.005923.
4. Saiyu Luo, Xigun Yan, Qin Cui, Bin Xu, Huiying Xu, Zhiping Cai. Power scaling of blue-diode-pumped Pr: YLF lasers at 523.0, 604.1, 606.9, 639.4, 697.8 and 720.9 nm. *Optics Communications*. 2016;380:357–360. DOI: 10.1016/j.optcom.2016.06.026.
5. Fibrich M, Jelínková H, Šulc J, Nejezchleb K, Škoda V. Visible cw laser emission of GaN-diode pumped Pr:  $\text{YAlO}_3$  crystal. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2009;97(2):363. DOI: 10.1007/s00340-009-3679-5.
6. Reichert F, Marzahl D-T, Metz P, Fechner M, Hansen N-O, Huber G. Efficient laser operation of  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ :  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . *Optics Letters*. 2012;37(23):4889–4891. DOI: 10.1364/OL.37.004889.
7. Dorenbos P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*. 2000;91(3/4):155–176. DOI: 10.1016/S0022-2313(00)00229-5.
8. Malyukin YuV, Zhmurin PN, Borysov RS, Roth M, Leonyuk NI. Spectroscopic and luminescent characteristics of  $\text{PrAl}_3(\text{BO}_3)_4$  crystals. *Optics Communications*. 2002;201(4/6):355–361. DOI: 10.1016/S0030-4018(01)01681-9.
9. Cavalli E, Leonyuk NI. Comparative investigation on the emission properties of  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Pr, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb}$ ) crystals with the huntite structure. *Crystals*. 2019;9(1):44. DOI: 10.3390/cryst9010044.
10. Bartl MH, Gatterer K, Cavalli E, Speghini A, Bettinelli M. Growth, optical spectroscopy and crystal field investigation of  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystals doped with tripositive praseodymium. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001;57(10):1981–1990. DOI: 10.1016/S1386-1425(01)00484-X.
11. Boulton A, Louër D. Powder pattern indexing with the dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*. 2004;37(part 5):724–731. DOI: 10.1107/S0021889804014876.
12. Shannon RD, Prewitt CT. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 1969;B25(part 5):925–946. DOI: 10.1107/S0567740869003220.
13. Kornienko AA, Kaminskii AA, Dunina EB. Dependence of the line strength of f–f transitions on the manifold energy. II. Analysis of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ . *Physica, Status, Solidi B: Basic Solid State Physics*. 1990;157(1):267–273. DOI: 10.1002/pssb.2221570127.
14. Jaque D, Ramirez MO, Bausá LE, García Solé J, Cavalli E, Speghini A, et al.  $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  energy transfer in the  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  nonlinear laser crystal. *Physical Review B: Covering Condensed Matter and Materials Physics*. 2003;68(24):035118. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.035118.
15. van Dijk JMF, Schuurmans MFH. On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f–4f transitions in rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*. 1983;78(9):5317. DOI: 10.1063/1.445485.
16. de Mello Donega C, Meijerik A, Blasse G. Non-radiative relaxation processes of the  $\text{Pr}^{3+}$  ion. *Journal of Applied Spectroscopy*. 1995;62(4):664–670. DOI: 10.1007/BF02606515.

Получена 15.12.2021 / исправлена 14.01.2022 / принята 16.01.2022.  
Received 15.12.2021 / revised 14.01.2022 / accepted 16.01.2022.

#### Авторы:

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

**Константин Николаевич Горбаченя** – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник научно-исследовательского центра оптических материалов и технологий приборостроительного факультета.

**Виктор Эдвардович Кисель** – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий научно-исследовательским центром оптических материалов и технологий приборостроительного факультета.

**Елена Александровна Волкова** – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета.

**Виктор Викторович Мальцев** – доктор химических наук; старший научный сотрудник кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета.

**Елизавета Владимировна Копорулина** – кандидат геолого-минералогических наук, доцент; доцент кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета.

#### Authors:

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

*maxim.demesh@bntu.by*

**Konstantin N. Gorbachenya**, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the center for optical materials and technologies, faculty of instrumentation engineering.

*gorby.konstantin@gmail.com*

**Viktor E. Kisel**, PhD (physics and mathematics), docent; head of the center for optical materials and technologies, faculty of instrumentation engineering.

*vekisel@bntu.by*

**Elena A. Volkova**, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of crystallography and crystal chemistry, faculty of geology.

*volkova@geol.msu.ru*

**Viktor V. Maltsev**, doctor of science (chemistry); senior researcher at the department of crystallography and crystal chemistry, faculty of geology.

*maltsev@geol.msu.ru*

**Elizaveta V. Koporulina**, PhD (geology and mineralogy), docent; associate professor at the department of crystallography and crystal chemistry, faculty of geology.

*e\_koporulina@mail.ru*

*Алексей Александрович Корниенко* – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры информационных систем и автоматизации производства факультета информационных технологий и робототехники.

*Елена Брониславовна Дунина* – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры информационных систем и автоматизации производства факультета информационных технологий и робототехники.

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

*Alexey A. Kornienko*, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of information systems and production automation, faculty of information technology and robotics.

*a\_a\_kornienko@mail.ru*

*Elena B. Dunina*, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of information systems and production automation, faculty of information technology and robotics.

*l.dun@mail.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*

---