00

Спектроскопические исследования и видимая люминесценция ионов Tb^{3+} в кристаллах $Tb/Yb:SrF_2$

© А.В. Нехороших, В.А. Конюшкин, П.Г. Зверев ¶

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

¶e-mail: zverev@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.
В окончательной редакции 15.06.2026 г.
Принята к публикации 30.06.2026 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства ионов Tb^{3+} в кристалле SrF_2 и влияние на них примесных ионов Yb^{3+}. Методом Бриджмена–Стокбаргера синтезированы концентрационные серии кристаллов $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ ($x = 0.02$, 0.05, 0.118) и $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0.05$, 0.10). С использованием теории Джадда–Офельта проведена оценка радиационного времени жизни, коэффициентов ветвления флуоресценции, вероятностей перехода и квантовой эффективности для уровня $^5D_4$ ионов Tb^{3+}. Получена люминесценция кристаллов SrF_2, соактивированных ионами Tb^{3+} и Yb^{3+}, в видимой спектральной области при возбуждении излучением диодного лазера на длине волны 955 nm. Установлено, что люминесценция происходит за счет кооперативного процесса передачи возбуждения от двух ионов Yb^{3+} одному иону Tb^{3+}. Показано, что солегирование ионами Yb^{3+} можно рассматривать как эффективный способ возбуждения ионов Tb^{3+} в кристалле SrF_2 с использованием диодных лазеров, работающих в ближней инфракрасной области 950–980 nm.

Ключевые слова: ап-конверсионная люминесценция, твердотельный лазер, ион тербия, фторид стронция, кооперативный перенос энергии.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63934.35-26

Введение

В настоящее время существует большой интерес к созданию лазеров, генерирующих излучение в видимом спектральном диапазоне. В отличии от полупроводниковых диодов лазеры на основе матриц, активированных ионами редкоземельных (RE) элементов, могут давать излучение с узкой спектральной линией, большой пиковой интенсивностью и высокими пространственными характеристиками. В последнее время разработаны полупроводниковые диоды и лазеры, работающие в синей и ближней ультрафиолетовой (УФ) областях, которые могут возбуждать ионы RE-элементов, имеющие генерационные переходы в видимой спектральной области [1]. Однако в этом случае длина волны накачки может быть близка к краю полосы фундаментального поглощения активной среды, и излучение накачки может испытывать дополнительные потери. Другая возможность связана с использованием ап-конверсионных процессов возбуждения в RE-ионах активной среды или многофотонной передачи энергии от ионов сенсибилизаторов на лазерно-активный ион [2–4]. В этом случае в качестве источников возбуждения можно использовать хорошо разработанные высокоэффективные мощные диодные лазеры, работающие в ближней инфракрасной области спектра.

Среди активных сред твердотельных лазеров видимого спектрального диапазона особое место занимают материалы, легированные ионами Tb^{3+}. Люминесценция ионов Tb^{3+} охватывает широкий спектральный диапазон от зеленого до красного [5]. Верхний лазерный уровень $^5D_4$ иона Tb^{3+} обладает большим временем жизни, высокой квантовой эффективностью, что позволяет накапливать высокие энергии возбуждения. Благодаря короткому фононному спектру и высокому пропусканию в УФ-диапазоне фторидные среды считаются наилучшим выбором для тербиевых лазеров [6–9]. Первый зеленый лазер был создан с использованием кристалла двойного фторида $Tb:LiYF_4$ с ламповой накачкой [6]. Использование полупроводникового лазера с оптической накачкой и удвоением частоты (486 nm) позволило получить непрерывное зеленое и желтое излучение в лазере $Tb:LiLuF_4$ с выходной мощностью до 1.13 W и дифференциальным КПД по поглощенной энергии 58 % [7]. Продемонстрирован лазер на желтой спектральной компоненте ионов Tb^{3+} с длиной волны 587 nm, выходной мощностью до 106 mW и дифференциальной эффективностью 12 % [8]. Недавно был создан компактный зелено-желтый лазер с УФ-диодной накачкой на кристалле $Tb:LiLuF_4$. Узкая полоса поглощения кристалла и широкополосное излучение диодного лазера дало дифференциальную эффективность 36 % в непрерывном режиме генерации [9].

В отличие от двойных фторидов щелочноземельные фториды, активированные RE-ионами, обладают широкими неоднородно уширенными полосами поглощения и люминесценции, что связано с различной валентностью легирующей добавки (RE^{3+}) и замещенных

щелочноземельных катионов (Me^{2+}) [10]. Щелочноземельные фториды представляют собой простые кубические кристаллы, кристаллографические свойства которых хорошо известны. Они обладают хорошими теплофизическими свойствами, высокой теплопроводностью, низкими термооптическими коэффициентами. Эти кристаллы можно выращивать большого размера, была продемонстрирована возможность создания керамики оптического качества для лазерных применений [11]. Эти особенности щелочноземельных фторидов, легированных RE-ионами, свидетельствуют об их привлекательности для создания эффективных твердотельных лазеров в видимой области спектра с диодной накачкой, для получения генерации излучения с высокой средней мощностью, в том числе для ультракоротких импульсов.

Основным недостатком иона Tb^{3+} как лазерно-активного иона является низкое сечение поглощения излучения накачки в синей области спектра на запрещенном по спину энергетическом переходе $^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, величина которого составляет порядка $10^{-22}\,cm^2$ во фторидных матрицах [7]. С другой стороны, это приводит к увеличению времени жизни излучения на этом уровне до нескольких миллисекунд, что на два порядка больше времени жизни верхнего лазерного уровня иона Pr^{3+}, используемого в видимых лазерах [1]. Спектрально-кинетические исследования показали, что из-за слабого концентрационного тушения квантовая эффективность на лазерных переходах в ионе Tb^{3+} во фторидных матрицах остается высокой и в высококонцентрированных материалах [5,12,13]. На сегодняшний день максимальная эффективность тербиевого лазера была достигнута при использовании кристаллов фторида с примесью Tb вплоть до 30 mol.% [1,7]. Однако даже при таких высоких концентрациях ионов Tb^{3+} длина активного элемента, необходимая для эффективного поглощения излучения накачки на переходе $^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$, была больше 10 mm. Лазерная генерация была также получена с использованием стехиометрических лазерных кристаллов, таких как $LiTbF_4$ [8] и TbF_3 [14], что демонстрирует потенциал для эффективной работы лазера при высоких концентрациях легирования.

Другая возможность для возбуждения иона Tb^{3+} связана с использованием сенсибилизаторов, таких как ионы Pr^{3+} и Yb^{3+}, которые могут эффективно поглощать падающий фотон накачки и передавать его соседним ионам Tb^{3+}. Liu с соавторами [15] продемонстрировал эффективный процесс переноса однофотонного возбуждения с уровней $^3P_{2,1,0}$ иона Pr^{3+} на уровень $^5D_4$ иона Tb^{3+} в монокристалле Tb/Pr:CaF_2. В материалах, солегированных ионами Tb^{3+} и Yb^{3+}, наблюдается эффективный процесс ап-конверсии с преобразованием излучения из ближней инфракрасной области спектра в видимое излучение. В этом процессе инфракрасное излучение в области $1\,\mu m$ эффективно поглощается ионами Yb^{3+}, а затем два возбужденных иона-донора Yb^{3+} передают свою энергию иону-акцептору Tb^{3+}, переводя его в возбужденное состояние, который затем люминесцирует в видимой области спектра. Заметим, что впервые этот процесс наблюдался в кристаллах CaF_2 и SrF_2, легированных ионами Tb и Yb, еще в 1969 году [16]. К настоящему времени процесс ап-конверсии в средах, легированных Tb/Yb, наблюдался во многих кристаллах [17–20]. В работе [21] определены спектрально-кинетические параметры ионов Tb^{3+} в кристаллах Tb/Yb:CaF_2, установлено, что солегирование ионами Yb^{3+} заметно не влияет на оптические свойства ионов Tb^{3+}, продемонстрирована видимая люминесценция ионов Tb^{3+} при облучении кристалла излучением полупроводникового лазера в области $1\,\mu m$ за счет двухфотонного кооперативного процесса передачи энергии от ионов Yb^{3+}.

Кристаллы CaF_2 и SrF_2 имеют одинаковую кубическую флюоритовую кристаллическую структуру. Однако постоянная решетки в кристалле SrF_2 примерно на 7% больше, чем в CaF_2. Это приводит к изменению степени взаимодействия примесных RE-ионов с кристаллической решеткой. В работе [22] показано, что кристаллах Yb:SrF_2 наблюдается более высокое пиковое сечение поглощения на длине волны 975 nm и более длинное время жизни возбуждения ионов Yb^{3+} на уровне $^2F_{5/2}$ по сравнению с Yb:CaF_2.

В настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства ионов Tb^{3+} в кристалле SrF_2 и влияние на них примесных ионов Yb^{3+}. Для этого методом Бриджмена–Стокбаргера были синтезированы концентрационные серии кристаллов $Sr_{1-x-y}Tb_xYb_yF_{2+x+y}$ (для $y = 0$, $x = 0.02$, 0.05, 0.118, а также для $x = 0.05$, $y = 0$, 0.05, 0.10). С использованием теории Джадда–Офельта (JO) была проведена оценка радиационного времени жизни, коэффициентов ветвления флуоресценции, вероятностей перехода и квантовой эффективности для уровня $^5D_4$ ионов Tb^{3+}. Были измерены спектры флюоресценции и оценено влияние введения примесного иона Yb^{3+} на сечение люминесценции и время жизни ионов Tb^{3+} на уровне $^5D_4$. Получена люминесценция кристаллов SrF_2, соактивированных ионами Tb^{3+} и Yb^{3+}, в видимой спектральной области при возбуждении излучением диодного лазера на длине волны 955 nm. Установлено, что люминесценция происходит за счет кооперативного процесса передачи возбуждения от двух ионов Yb^{3+} одному иону Tb^{3+}.

Методика эксперимента

Методом Бриджмена–Стокбаргера были выращены монокристаллы SrF_2, легированные ионами Tb^{3+} и Yb^{3+}, состава $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ ($x = 0.02$, 0.05, 0.118) и $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0.05$, 0.10). Подробное описание процесса роста кристаллов можно найти в работе [23]. Тигли, использованные для роста кристаллов, были изготовлены из изостатически прессованного

графита высокой чистоты. В качестве исходного сырья использовали порошки SrF_2, TbF_3 и YbF_3 чистотой 99.99 %, которые взвешивали в соответствии с составом. После перемешивания материалы помещали в многоканальный графитовый тигель с отверстиями диаметром 10 mm и глубиной 50 mm. Камеру вакуумировали до давления 10^{-3} Torr и затем нагревали до 1200 °C. Монокристаллы выращивались во фторирующей атмосфере. Температурный градиент в зоне кристаллизации составлял 50–70 K/cm, а скорость вытягивания — 5–10 mm/h. Экспериментальные образцы имели четыре полированные поверхности. Для измерения спектра поглощения образцы имели две плоскопараллельные поверхности с расстоянием между ними около 7 mm. Другие поверхности, расположенные перпендикулярно, использовались в экспериментах по исследованию флюоресценции. Хорошо известно, что двойные твердые растворы SrF_2–REF_3 кристаллизуются с флюоритоподобной структурой даже при содержании примеси REF_3 более 10–20 mol % [24]. Фактический состав исследуемых образцов был измерен с помощью СЭМ-микроскопа MELYTEC SM-32 и спектрометра Oxford Xplore30 EDX и показал, что он был близок к номинальному. Это связано с низкими потерями на испарение компонентов в процессе роста, а также с тем, что коэффициенты распределения SrF_2, TbF_3 и YbF_3 во флюорите близки к единице и слабо зависят от концентрации [25,26].

Спектры поглощения при комнатной температуре измерялись с помощью спектрофотометра Cary-5000, Varian. Исследования флюоресценции проводились при возбуждении излучением третьей гармоникой импульсного Nd:YAG-лазера длительностью 22 ns. Спектр флюоресценции регистрировали с помощью оптического многоканального спектрометра USB-4000-VIS-NIR-ES, Ocean Optics, подключенного к ПК. Измерение времени жизни проводилось с использованием фотоэлектрического умножителя ФЭУ-114 и цифрового осциллографа Tektronix TDS2022C. Одно- и двухфотонное возбуждение исследовалось при возбуждении полупроводниковым диодом с выходной мощностью в несколько mW, работающим на длине волны 455 nm, и диодным лазером PUMA 970-30 с выходной мощностью до 8 W и длиной волны 955 nm. Для уменьшения интенсивности рассеянного возбуждающего излучения использовалась 90-градусная схема эксперимента.

Результаты и обсуждение

Изготовленные образцы кристаллов позволили исследовать зависимость спектрально люминесцентных характеристик ионов Tb^{3+} в концентрационной серии кристаллов $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ ($x = 0.02,\ 0.05,\ 0.118$), а также концентрационную серию по иону Yb^{3+}: $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0,\ 0.05,\ 0.10$). На рис. 1 представлена схема энергетических уровней ионов Tb^{3+} и Yb^{3+} в исследованной спектральной области. Заметим, что в реальности в кристаллах щелочноземельных фторидов энергетические уровни RE-ионов могут сильно уширяться за счет кластеризации и неоднородного уширения.

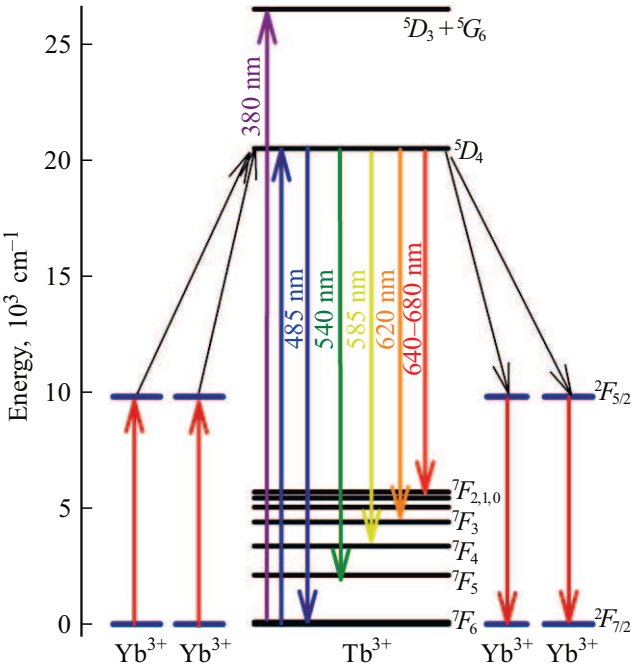

Рис. 1. Схема энергетических уровней ионов Tb^{3+} и Yb^{3+} в исследованной спектральной области, тонкими стрелками показаны кооперативные процессы ап-конверсии и даун-конверсии в исследованных кристаллах.

Исследование поглощения в кристаллах Tb/Yb:SrF_2

На рис. 2 представлены спектры поглощения исследованных кристаллов при комнатной температуре в спектральных диапазонах 465–510 и 850–3200 nm. В ближней инфракрасной области 1500–3200 nm наблюдаются три интенсивные полосы поглощения ионов Tb^{3+}, соответствующие переходам с основного энергетического уровня $^7F_6$ на верхние уровни: $^7F_4$ с максимумом на 2877 nm, $^7F_3$ с максимумом на 2248 nm и группу уровней $^7F_2 + {}^7F_1 + {}^7F_0$ с максимумом на 1948 nm. Слабый пик на 480 nm на рис. 2, *a* обусловлен поглощением ионов Tb^{3+} на переходе $^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$. Дополнительно в кристаллах с примесью ионов Yb^{3+} наблюдается интенсивная полоса поглощения ионов Yb^{3+} в области 900–1050 nm (на рисунке уменьшена в 5 раз). Ион Yb^{3+} имеет простую схему энергетических уровней, состоящую из основного уровня $^2F_{7/2}$ и возбужденного $^2F_{5/2}$ с энергетическим зазором около 10 000 cm^{-1} между ними. Штарковское расщепление уровней приводит к образованию двухгорбой полосы поглощения с максимумами на 926 и 975 nm. [27].

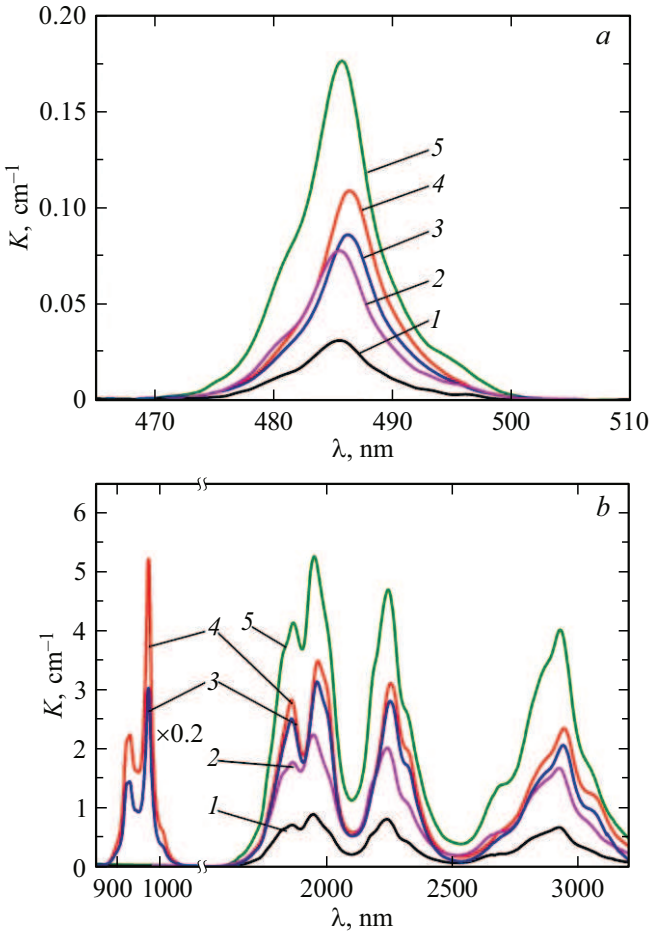

Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ ($x = 0.02$ (*1*), 0.05 (*2*), 0.118 (*5*)) и $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0.05$ (*3*), 0.10 (*4*)) в спектральных диапазонах 465–510 (*a*) и 850–3200 nm (*b*) при $T = 300$ K.

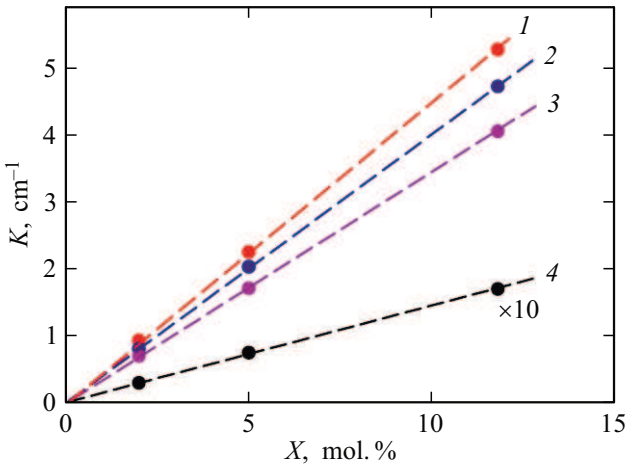

Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения в максимумах линий полос переходов: *1* — $^7F_6 \to {}^7F_{0.1.2}$ ($\lambda = 1950$ nm), *2* — $^7F_6 \to {}^7F_3$ ($\lambda = 2237$ nm), *3* — $^7F_6 \to {}^7F_4$ ($\lambda = 2919$ nm), *4* — $^7F_6 \to {}^5D_4$ (увеличена в 10 раз, $\lambda = 480$ nm) от концентрации ионов Tb^{3+} в кристаллах $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ ($x = 0.02$, 0.05, 0.118).

Для кристаллов, легированных ионами Tb^{3+}, наблюдается линейная зависимость коэффициента поглощения от концентрации Tb^{3+} и сохраняется форма полос поглощения на исследуемых переходах. Из зависимостей коэффициента поглощения в максимумах полос, представленных на рис. 3, были вычислены значения пиковых сечений поглощения в полосах поглощения для переходов $^7F_6 \to {}^5D_4$, $^7F_{0,1,2}$, $^7F_3$, $^7F_4$, которые соответственно составили $0.074 \cdot 10^{-21}$, $2.15 \cdot 10^{-21}$, $1.92 \cdot 10^{-21}$ и $1.65 \cdot 10^{-21}$ cm^2. На рис. 2 видно, что при соактивировании ионами Yb^{3+} наблюдается небольшой рост коэффициента поглощения ионов Tb^{3+} во всех полосах, что, по-видимому, связано с изменением постоянной решетки кристалла и локального кристаллического поля.

Сечение поглощения ионов Yb^{3+} на длине 975 nm составило $9.8 \cdot 10^{-21}$ cm^2, что хорошо согласуется с литературными данными [27]. Видно, что для ионов Yb^{3+} максимальное сечение поглощения в полосе накачки больше чем в 100 раз превышает значение сечения для иона Tb^{3+} в синей области (480 nm). Сечение поглощения определяет необходимую концентрацию примесных ионов в активном элементе и его длину, необходимые для эффективного поглощения излучения накачки, что важно при разработке компактных твердотельных лазеров с диодной накачкой.

В анализе спектров поглощения с помощью теории JO [28,29] использовались четыре полосы поглощения: $^7F_6 \to {}^7F_4$, $^7F_6 \to {}^7F_3$, $^7F_6 \to {}^7F_{0,1,2}$ и $^7F_6 \to {}^5D_4$, которые являются электродипольными (*ed*) переходами. Экспериментальные значения сил переходов определялись из спектров поглощения по формуле

$$S_{\text{exp}}(J \to J') = \frac{3ch(2J+1)}{8N_0\pi^3\overline{\lambda}e^2}\frac{9n}{(n^2+2)^2}\int_{\text{abs.line}} k(\lambda)d\lambda, \quad (1)$$

здесь J и J' — суммарные угловые моменты электронов на начальном и конечном энергетических уровнях иона Tb^{3+} на переходе $J \to J'$, $\int_{\text{abs.line}} k(\lambda)d\lambda$ — интеграл коэффициента поглощения по линии поглощения перехода, N_0 — концентрация ионов Tb^{3+} в образце, $\overline{\lambda}$ — средняя длина волны, e — заряд электрона, n — показатель преломления материала для средней длины волны. Расчетное значение силы *ed*-перехода определяется следующим образом:

$$S_{\text{cal}}(J \to J') = \Sigma_{t=2,4,6}\Omega_t|\langle J \parallel U^t \parallel J'\rangle|^2. \quad (2)$$

Здесь $|\langle J \parallel U^t \parallel J'\rangle|^2$ — квадраты приведенных матричных элементов, а Ω_t ($t = 2$, 4, 6) — три параметра JO. Приравнивая экспериментальные и расчетные значения сил линий, мы получаем систему из четырех линейных уравнений, которая решается численными методами относительно параметров Ω_t с минимальным среднеквадратичным отклонением, определяемым как

$$rms\Delta S = \frac{\sqrt{\Sigma_{i=0}^{M}(S_{\text{cal},i} - S_{\text{exp},i})^2}}{M-3}, \quad (3)$$

где M — число полос поглощения, учитываемых в расчетах. При расчете сил линий переходов использовались квадраты матричных элементов переходов ионов Tb^{3+}, полученные в работе [30]. Экспериментальные и расчетные силы линий исследованных переходов в ионах Tb^{3+} для серии кристаллов, активированных ионами Tb^{3+} и Yb^{3+}, приведены в табл. 1.

Полученные параметры интенсивности JO для ионов Tb^{3+} в исследованных кристаллах в сравнении с литературными данными по другим кристаллам приведены в табл. 2. Значение Ω_2 определяется степенью ковалентности связи, а также связано с точечной симметрией вокруг ионов Tb^{3+}, значения Ω_4 и Ω_6 зависят от вязкости и жесткости основной матрицы кристалла. Как показано в табл. 2, относительно небольшое значение Ω_2 для ионов Tb^{3+} в SrF_2 иллюстрирует низкую степень ковалентности связи RE-лиганд даже по сравнению с кристаллом CaF_2. Параметр Ω_4/Ω_6 характеризует спектроскопическое качество и сопоставим по значениям с большинством других кристаллов и даже несколько выше, чем в CaF_2, что свидетельствует о том, что кристалл Tb:SrF_2 имеет хорошие перспективы использования в качестве активной лазерной среды. Наши результаты показывают, что аналогично кристаллам $CaYAlO_4$ и CaF_2 дополнительное легирование кристалла Tb:SrF_2 ионами Yb^{3+} приводит к уменьшению параметра интенсивности Ω_2, что связано с ослаблением ковалентной связи между ионами Tb^{3+} и анионами из-за уменьшения параметров кристаллической решетки. Однако это не приводит к заметному изменению параметра спектроскопического качества кристалла Ω_4/Ω_6.

Полученные значения параметров интенсивности Ω_t позволяют рассчитать вероятности переходов между энергетическими уровнями ионов Tb^{3+}. Вероятность спонтанного радиационного перехода для перехода между энергетическими уровнями $A(J \to J')$ складывается из ed- и магнитодипольной (md) составляющих перехода как

$$A = A^{\mathrm{ed}} + A^{\mathrm{md}}, \tag{4}$$

где

$$A^{\mathrm{ed}}(J \to J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\overline{\lambda}^3}\frac{n(n^2+2)^2}{9}$$

$$\times \Sigma_{t=2,4,6}\Omega_t |\langle S, L, J \parallel U^t \parallel S', L', J'\rangle|^2, \tag{5}$$

$$A^{\mathrm{md}}(J \to J') = \frac{64\pi^4 e^2 n^3}{3h(2J+1)\overline{\lambda}^3} S^{\mathrm{md}}. \tag{6}$$

Здесь A^{ed} и A^{md} ed- и md- составляющие вероятности перехода. Радиационное время жизни возбужденного уровня J обратно пропорционально сумме вероятностей переходов на все нижележащие энергетические уровни:

$$\tau_{\mathrm{rad}} = \frac{1}{\Sigma_J A(J \to J')}. \tag{7}$$

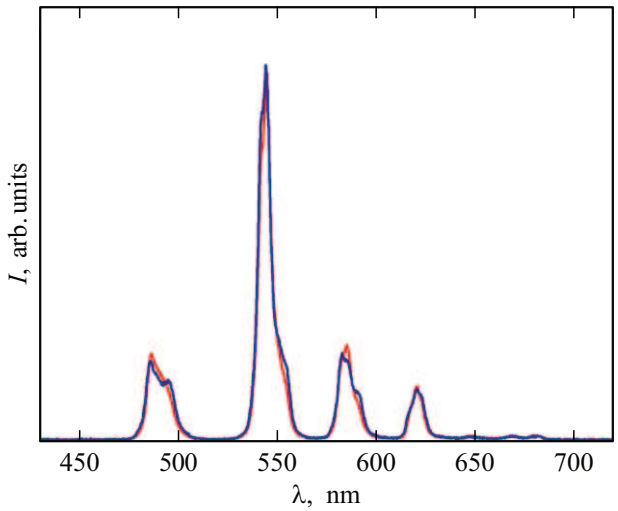

Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов $Sr_{0.95}Tb_{0.05}F_{2.05}$ (*1*) и $Sr_{0.9}Tb_{0.05}Yb_{0.05}F_{2.1}$ (*2*).

Коэффициент ветвления флуоресценции получается как отношение вероятности перехода на уровень J к сумме вероятностей на все нижележащие энергетические уровни:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A(J \to J')}{\Sigma_J A(J \to J')}. \tag{8}$$

Результаты расчета вероятности релаксации, коэффициентов ветвления люминесценции и радиационного времени жизни излучения на уровне $^5D_4$ в ионах Tb^{3+} в кристаллах, солегированных ионами Yb^{3+}, приведены в табл. 3. Видно, что переход $^5D_4 \to {}^7F_5$ имеет наибольшее значение β как в кристаллах SrF_2, легированных Tb^{3+}, так и в кристаллах, солегированных Tb^{3+} и Yb^{3+}, которые составляют 66.7, 64.0 и 62.9 % соответственно. Расчетные радиационные времена жизни для уровня $^5D_4$ ионов Tb^{3+} в этих кристаллах были практически одинаковы и составили 6.6, 6.76 и 6.96 ms, что близко к значениям времени жизни ионов Tb^{3+} в CaF_2 [21]. Следует отметить, что кристалл SrF_2, легированный ионами Tb^{3+}, обладает одним из самым длинных расчетных времен релаксации уровня $^5D_4$ по сравнению с другими оксидными и фторидными кристаллами [5].

Исследование люминесценции в кристаллах Tb/Yb:SrF_2

Спектры люминесценции кристаллов $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0, 0.05$) были измерены при возбуждении излучением третьей гармоникой импульсного Nd:YAG-лазера с длиной волны 355 nm на переходе $^7F_6 \to {}^5L_9$ ионов Tb^{3+} и представлены на рис. 4. Видно, что для двух кристаллов спектры люминесценции практически идентичны. Возбуждение ионов Tb^{3+} безызлучательно релаксирует на метастабильный уровень $^5D_4$, с которого наблюдаются

Таблица 1. Средняя длина волны, интегральное поглощение, экспериментальная и расчетная силы линий и среднеквадратичное отклонение исследуемых переходов, полученные для ионов Tb^{3+} в кристаллах $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0, 0.05, 0.10$)

Переход $^7F_6 \rightarrow$	$\overline{\lambda}$, nm	$\int k(\lambda)d\lambda$ 10^{-7}	$S_{\exp}(J \rightarrow J')$ 10^{-20}, cm^2	$S_{\text{cal}}(J \rightarrow J')$ 10^{-20}, cm^2	$rms\Delta S$ 10^{-20}, cm^2
$Sr_{0.95}Tb_{0.05}F_{2.05}$					
$^7F_4$	2920	578	2.1989	1.9697	0.00022
$^7F_3$	2245	358	1.5815	1.5817	
$^7F_0 + ^7F_1 + ^7F_2$	1904	531	2.7669	2.7668	
$^5D_4$	485	0.68	0.0138	0.0101	
$Sr_{0.90}Tb_{0.05}Yb_{0.05}F_{2.1}$					
$^7F_4$	2920	560	2.2520	2.2621	0.00025
$^7F_3$	2245	503	1.8409	1.8407	
$^7F_0 + ^7F_1 + ^7F_2$	1904	645	3.2603	3.2604	
$^5D_4$	485	0.715	0.0140	9.589^*10^{-3}	
$Sr_{0.85}Tb_{0.05}Yb_{0.1}F_{2.10}$					
$^7F_4$	2920	730	2.3582	2.3585	0.00027
$^7F_3$	2245	510	2.1336	2.1331	
$^7F_0 + ^7F_1 + ^7F_2$	1904	800	3.9515	3.9517	
$^5D_4$	485	1.02	0.0195	0.0103	

Таблица 2. Параметры интенсивности JO ионов Tb^{3+} в некоторых кристаллах

Кристалл	Ω_2, 10^{-20} cm^2	Ω_4, 10^{-20} cm^2	Ω_6, 10^{-20} cm^2	Ω_4/Ω_6	Ссылка
$TbAlO_3$	40.52	8.74	2.26	3.86	[31]
Tb:YAP	3.49	5.87	2.55	2.30	[32]
Tb:YAG	2.75	0.12	3.37	0.03	[33]
$Tb:Lu_2O_3$	3.79	1.30	1.08	1.20	[34]
$Tb:CaYAlO_4$	4.1	2.4	1.47	1.63	[35]
$Tb/Pr:CaYAlO_4$	4.13	2.52	1.30	1.94	[35]
$Tb:CaF_2$	2.70	1.69	3.38	0.50	[21]
$Tb/Yb:CaF_2$	2.58	2.08	3.54	0.58	[21]
Tb/SrF_2 (5 %)	2.362	2.045	2.697	0.76	Эта работа
$Tb/Yb:SrF_2$ (5 %/5 %)	1.730	2.272	3.183	0.70	Эта работа
$Tb/Yb:SrF_2$ (5 %/10 %)	1.627	2.292	3.880	0.70	Эта работа

полосы люминесценции на длинах волн 485, 540, 585, 620 и 640–680 nm, соответствующие переходам на нижележащие уровни $^7F_6$, $^7F_5$, $^7F_4$, $^7F_3$ и $^7F_{2,1,0}$ соответственно. Наиболее интенсивная линия с длиной волны 540 nm соответствует переходу $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Соотношения интенсивностей полос качественно соответствуют расчетным значениям коэффициентов ветвления, представленным в табл. 3.

По спектрам люминесценции с учетом расчетного радиационного времени жизни τ_{rad} уровня $^5D_4$ в ионе Tb^{3+} для образцов $Sr_{0.95}Tb_{0.05}F_{2.05}$ и $Sr_{0.9}Tb_{0.05}Yb_{0.05}F_{2.1}$ были рассчитаны спектральные зависимости сечения вынужденного излучения с уровня $^5D_4$ с помощью уравнения Фюхтбауера–Ладенбурга [36,37]

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi c n^2 \tau_{\text{rad}}} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}. \quad (9)$$

Здесь $I(\lambda)$ — экспериментально измеренный спектр люминесценции с уровня J, c — скорость света, n — показатель преломления среды. Значения пиковых сечений люминесценции ионов Tb^{3+} в обоих кристаллах были близки и на переходах $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (длины волн 544 и 586 nm) составили $5.0 \cdot 10^{-22}$ и $1.7 \cdot 10^{-22}$ cm^2. Эти значения немного выше соответствующих значений сечения для иона Tb^{3+} в кристалле $Ca_{0.95}Tb_{0.05}F_{2.05}$ ($4.6 \cdot 10^{-22}$ и $1.55 \cdot 10^{-22}$ cm^2) и ниже

Таблица 3. Вероятности спонтанных переходов с уровня $^5D_4$ в ионе Tb^{3+}, коэффициенты ветвления и расчетные радиационные времена жизни в кристаллах $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0$, 0.05, 0.10). В скобках указано экспериментально измеренное время жизни

$^5D_4 \rightarrow$	$\overline{\lambda}$, nm	$Sr_{0.95}Tb_{0.05}F_{2.05}$			$Sr_{0.90}Tb_{0.05}Yb_{0.05}F_{2.10}$			$Sr_{0.85}Tb_{0.05}Yb_{0.1}F_{2.15}$		
		A, s^{-1}	B, %	τ_{rad} (τ_{exp}), ms	A, s^{-1}	β, %	τ_{rad} (τ_{exp}), ms	A, s^{-1}	β, %	τ_{rad} (τ_{exp}), ms
$^7F_0$	676	3.210	1.6	6.6	2.654	1.8	6.76	2.665	1.9	6.96
$^7F_1$	664	4.983	2.4	(5.9)	4.118	2.8	(5.25)	4.135	2.9	(4.05)
$^7F_2$	647	2.33	1.9		2.652	1.8		2.414	1.7	
$^7F_3$	621	5.834^{ed} 6.362^{md}	7.9		6.736^{ed} 6.362^{md}	8.9		6.365^{ed} 6.362^{md}	8.8	
$^7F_4$	583	11.522^{ed} 1.343^{md}	10.0		10.570^{ed} 1.343^{md}	8.1		11.27^{ed} 1.343^{md}	8.7	
$^7F_5$	544	39.792_{ed} 45.911^{md}	66.7		48.691^{ed} 45.911^{md}	64.0		44.42^{ed} 45.91^{md}	62.9	
$^7F_6$	487	17.337	10.2		18.741	12.6		18.83	13.1	

рекордных значений в упорядоченном кристалле YLF ($19 \cdot 10^{-22}$ и $11.5 \cdot 10^{-22}$ cm^2) [7,21].

Времена жизни возбуждения на уровне $^5D_4$ в кристаллах Tb/Yb:SrF_2 были измерены при возбуждении третьей гармоникой Nd:YAG-лазера с длительностью импульсов 22 ns и показаны на рис. 5.

Видно, что кинетики затухания люминесценции на переходе $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ в кристаллах SrF_2, легированных ионами Tb^{3+}, хорошо описываются экспоненциальной зависимостью с характерным временем жизни 5.9 ms и характеризуются тем же временем для концентраций ионов Tb^{3+} от 2 до 11.8 mol.%. Это свидетельствует об отсутствии заметного концентрационного тушения у ионов Tb^{3+} в кристаллах SrF_2. Сравнение экспериментального времени жизни с расчетным радиационным временем дает квантовую эффективность для кристаллов Tb:SrF_2, равную 89%. При соактивировании кристалла ионами Yb^{3+} с концентрацией 5 и 10 mol.% время жизни возбуждения на уровне $^5D_4$ в ионах Tb^{3+} укорачивается до 5.25 и 4.05 ms соответственно. Укорочение времени жизни может быть связано с кооперативным процессом даун-конверсии, показанным на рис. 1: передача энергии возбуждения от донора — иона Tb^{3+} с уровня $^5D_4$ двум акцепторам — ионам Yb^{3+} на уровень $^2F_{5/2}$. Заметим, впервые процесс даун-конверсии возбуждения от ионов Tb^{3+} к ионам Yb^{3+} наблюдался в кристалле Tb/Yb:YPO_4 [38]. Аналогичные процессы даун-конверсии наблюдаются и в других кристаллах [39]. По укорочению времени жизни возбужденного состояния донора можно определить скорость кооперативного процесса даун-конверсии энергии $W(y)$ в кристаллах $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0$, 0.05, 0.1) в зависимости от концентрации акцептора y, которая определяется как

$$W(y) = \frac{1}{\tau(y)} - \frac{1}{\tau(0)}. \qquad (10)$$

Здесь $\tau(0)$ — радиационное время жизни метастабильного уровня $^5D_4$, $\tau(y)$ — экспериментальное время жизни в образце $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ с соответствующей концентрацией. На рис. 6 показана зависимость скорости процесса даун-конверсии $W(y)$ от концентрации ионов Yb^{3+}. Видно, что с ростом концентрации ионов Yb^{3+} наблюдается резкий рост скорости передачи энергии. Штриховая линия показывает аппроксимацию экспериментальных данных квадратичной зависимостью: $W(y) \sim y^2$. Хорошая аппроксимация квадратичной зависимостью указывает на двухчастичный характер кооперативного процесса даун-конверсии [40].

Люминесценция кристалла $Sr_{0.9}Tb_{0.05}Yb_{0.05}F_{2.1}$ была исследована при возбуждении диодом с длиной волны 455 nm и диодным лазером с длиной волны 955 nm (рис. 7). Видно, что спектры в основном похожи и соответствуют спектру люминесценции ионов Tb^{3+}. Слабая полоса в области 450 nm на рис. 7, *a* представляет собой рассеянное излучение синего диода накачки. Широкая полоса в области длин волн 880–1040 nm на рис. 7, *b* связана с люминесценцией ионов Yb^{3+} на переходе $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ при их возбуждении диодным лазером 955 nm. Интенсивность люминесценции ионов Tb^{3+} в серии кристаллов $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ ($y = 0.02$, 0.05) росла с ростом концентрации ионов Yb^{3+}. Заметим, что излучение в области 1000 nm было ослаблено стеклянным светофильтром СЗС-25 с оптической плотностью $D = 3.5$.

По спектрам люминесценции были исследованы энергетические зависимости интенсивности в максимумах полос люминесценции ионов Tb^{3+} и Yb^{3+} при изменении мощности возбуждающего излучения. Получено, что амплитуда пиков люминесценции ионов Yb^{3+} на 925 и 968 nm линейно зависит от мощности диодного лазера 955 nm. При возбуждении диодом 455 nm пиковая

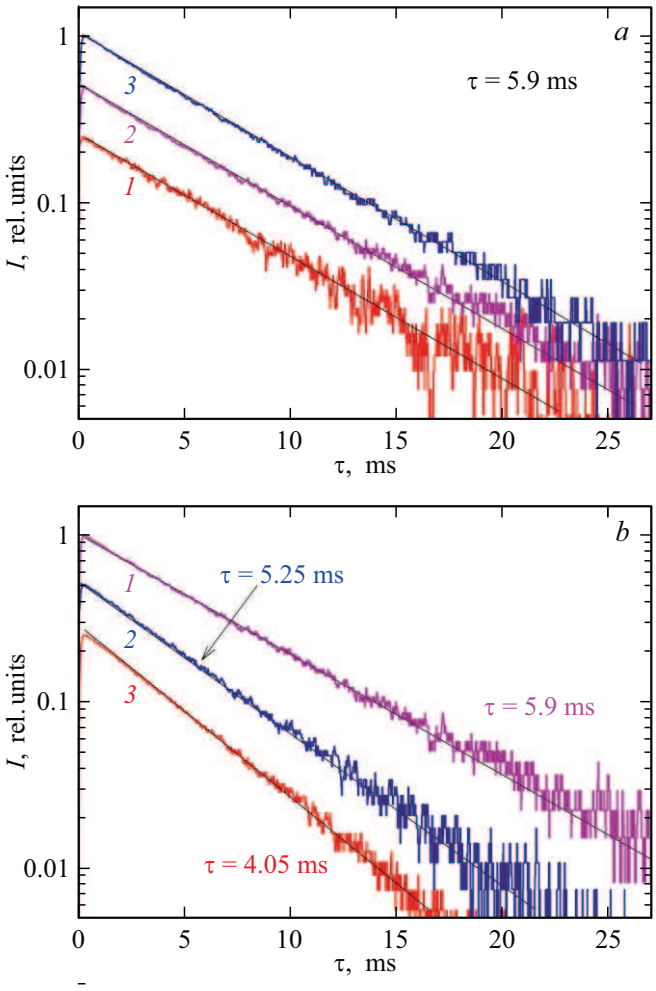

Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции на длине волны 544 nm для (a) кристаллов $Sr_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ ($x = 0.02$ (1), 0.05 (2), 0.118 (3)) и (b) кристаллов, соактивированных иттербием, $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$, $y = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3).

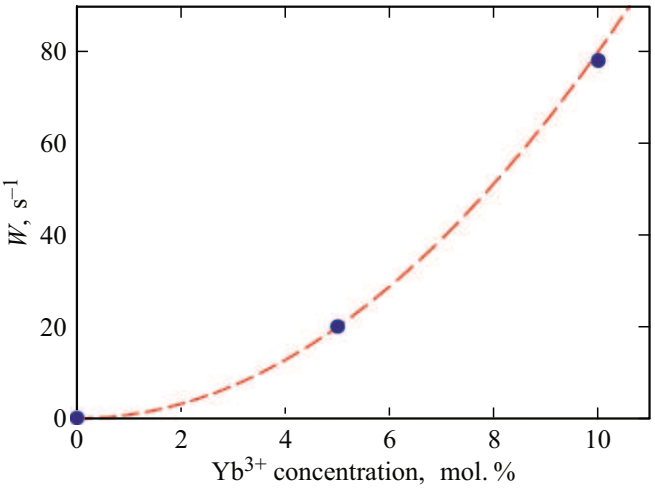

Рис. 6. Зависимость скорости кооперативного процесса даун-конверсии $W(y)$ от концентрации ионов Yb^{3+} в кристалле $Sr_{0.95-y}Tb_{0.05}Yb_yF_{2.05+y}$ и аппроксимация экспериментальных данных квадратичной функцией.

интенсивность линий люминесценции иона Tb^{3+} также имела линейную зависимость (рис. 8, a). Но при возбуждении излучением 955 nm пиковая интенсивность линий излучения иона Tb^{3+} на длинах волн 487, 544, 585, 621 nm носила квадратичный характер зависимости от мощности накачки (рис. 8, b). Такая зависимость объясняется ап-конверсионным переносом энергии в кристалле Tb/Yb:SrF_2. Диодный лазер с длиной волны 955 nm возбуждает ионы Yb^{3+} на уровень $^2F_{5/2}$, который характеризуется временем затухания около 2 ms при комнатной температуре [41]. Далее два иона Yb^{3+} могут одновременно перейти на основной энергетический уровень $^2F_{7/2}$, а их энергия передастся иону Tb^{3+}. Энергия уровня $^5D_4$ иона Tb^{3+} приблизительно равна удвоенной энергии возбуждения уровня $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+}. Время жизни уровня $^5D_4$ иона Tb^{3+} в SrF_2 составляет около 5 ms, что позволяет накапливать ионы Tb^{3+} в возбужденном состоянии. Таким образом, диодные лазеры, работающие на длинах волн 950–980 nm, могут быть использованы в качестве эффективных источников накачки для возбуждения видимой люминесценции ионов Tb^{3+} в кристаллах Tb/Yb:SrF_2 для люминофорных и лазерных применений.

Заключение

В работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства ионов Tb^{3+} в кристалле SrF_2 и влияние на них примесных ионов Yb^{3+} в качестве сенсибилизаторов. Методом Бриджмена–Стокбаргера были синтезированы концентрационные серии кристаллов $Sr_{1-x-y}Tb_xYb_yF_{2+x+y}$ ($x = 0.02$, 0.05, 0.118, $y = 0$, а также $x = 0.05$, $y = 0.05$, 0.10). С использованием теории JO была проведена оценка радиационного времени жизни, коэффициентов ветвления флуоресценции, вероятностей перехода для уровня $^5D_4$ ионов Tb^{3+}. Установлено, что расчетные радиационные времена жизни ионов Tb^{3+} на уровне $^5D_4$ в исследованных кристаллах имели близкие значения и составляли 6.6–6.9 ms, что является самым длинным временем жизни в оксидных и фторидных кристаллах для ионов Tb^{3+}. Экспериментально измеренные времена жизни в кристаллах Tb/SrF_2 подтвердили высокую квантовую эффективность люминесценции с уровня $^5D_4$ ионов Tb^{3+} и отсутствие заметного концентрационного тушения для концентраций вплоть до 11.8 mol. %. Определены значения сечений поглощения на переходе $^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ и люминесценции на переходе $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ для ионов Tb^{3+} в кристаллах Tb/SrF_2, которые составили $0.74 \cdot 10^{-22}$ и $5.0 \cdot 10^{-22}$ cm^2, что несколько превышает значения, полученные для ионов Tb^{3+} в кристаллах Tb/CaF_2.

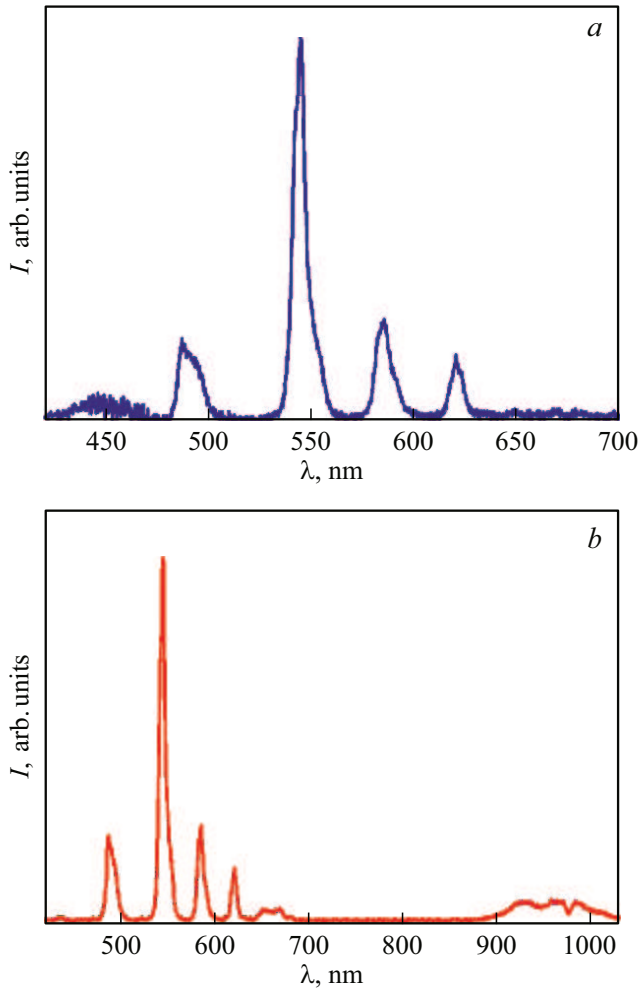

Рис. 7. Спектры люминесценции кристалла $Sr_{0.90}Tb_{0.05}Yb_{0.05}F_{2.10}$ при возбуждении (a) полупроводниковым диодом 455 nm и (b) диодным лазером 955 nm.

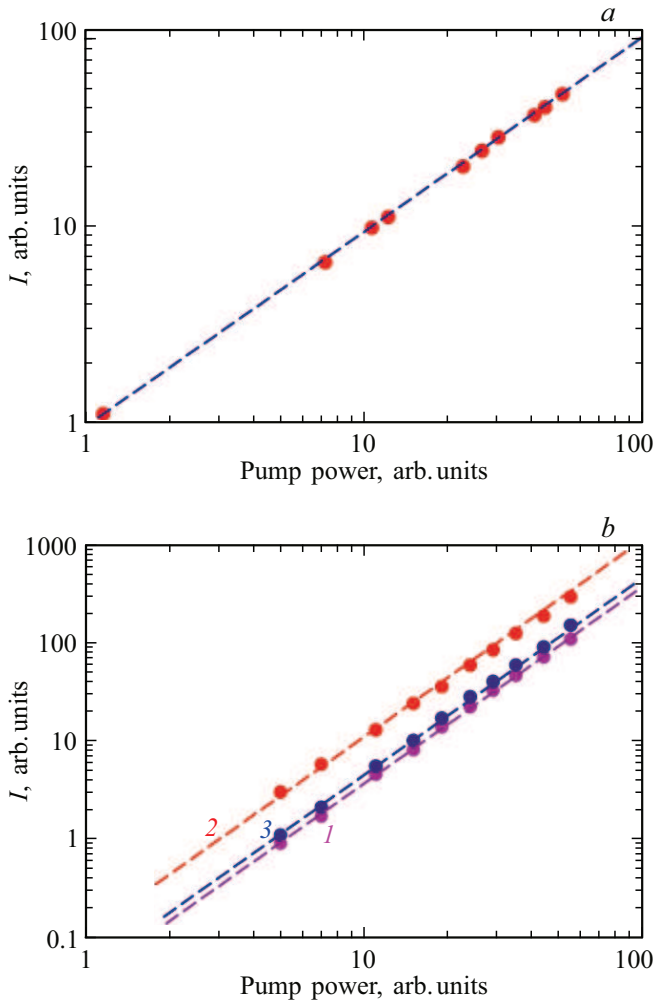

Рис. 8. Зависимость (*a*) интенсивности люминесценции ионов Tb^{3+} в кристалле Tb/Yb:SrF_2 на длине волны 544 nm от мощности возбуждающего излучения с длиной волны 455 nm и (*b*) интенсивности люминесценции на длинах волн 487 nm (*1*), 544 nm (*2*) и 585 nm (*3*) от мощности возбуждающего излучения с длиной волны 955 nm.

Соактивация кристаллов ионами Yb^{3+} не изменяет расчетное время жизни уровня $^5D_4$ ионов Tb^{3+}, однако приводит к уменьшению экспериментального времени. Установлено, что это происходит за счет кооперативного двухчастичного процесса даун-конверсии с передачей энергии возбуждения от иона Tb^{3+} двум ионам Yb^{3+}. В кристалле $Sr_{0.9}Tb_{0.05}Yb_{0.05}F_{2.1}$ были изучены люминесцентные свойства ионов Tb^{3+} при возбуждении излучением с длиной волны 455 и 955 nm. Полученные спектры люминесценции оказались идентичными, однако при возбуждении излучением диодного лазера (955 nm) наблюдалась квадратичная зависимость интенсивности для всех пиков люминесценции ионов Tb^{3+}, что связано с тем, что в кристалле Tb/Yb:SrF_2 возбуждение иона Tb^{3+} происходит за счет кооперативного процесса ап-конверсии с передачей возбуждения от двух ионов Yb^{3+} одному иону Tb^{3+}.

Таким образом, результаты работы показали, что солегирование кристаллов Tb/SrF_2 ионами Yb^{3+} можно рассматривать как эффективный способ возбуждения ионов Tb^{3+} при использовании диодных лазеров, работающих в области 950–980 nm.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] H. Tanaka, S. Kalusniak, M. Badtke, M. Demesh, N.V. Kuleshov, F. Kannari, C. Kränkel. Progress in Quantum Electron., **84**, 100411 (2022). DOI: 10.1016/j.pquantelec.2022.100411
[2] H. Scheife, G. Huber, E. Heumann, S. Bär, E. Osiac. Opt. Materials, **26**, 365 (2004). DOI: 10.1016/j.optmat.2003.10.010
[3] Е.А. Раджабов, Р.Ю. Шендрик. Изв. Росс. Акад. наук. Сер. Физ., **83** (3), 360 (2019). DOI: 10.1134/S0367676519030190

[E.A. Radzhabov, R.Y. Shendrik. Bull. Russ. Acad. Sciences: Physics, **83**, 300 (2019). DOI: 10.3103/S1062873819030195].
[4] А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.В. Гущин, М.Н. Жарков, А.С. Ермаков, В.М. Кяшкин, С.В. Прытков, А.В. Атанова. Опт. и спектр., **128** (2), 204 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.02.48961.152-19 [A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, S.V. Gushchin, M.N. Zharkov, A.S. Ermakov, V.M. Kyashkin, S.V. Prytkov, A.V. Atanova. Opt. Spectrosc., **128**, 200 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20020137].
[5] S. Kalusniak, E. Castellano-Hernández, H. Yalçinoğlu, H. Tanaka, C. Kränkel. Appl. Phys., **128**, 33 (2022). DOI: 10.1007/s00340-022-07759-1
[6] H. Jenssen, D. Castleberry, D. Gabbe, A. Linz. IEEE J. Quantum Electr., **9**, 665 (1973). DOI: 10.1109/JQE.1973.1077559
[7] P.W. Metz, D.T. Marzahl, A. Majid, C. Kränkel, G. Huber. Laser Photon. Rev., **10**, 335 (2016). DOI: 10.1002/lpor.201500274
[8] H. Chen, H. Uehara, H. Kawase, R. Yasuhara. Opt. Express, **28**, 10951 (2020). DOI: 10.1364/OE.385020
[9] M. Badtke, S. Kalusniak, H. Tanaka, C. Kränkel. Opt. Lett., **48**, 3379 (2023). DOI: 10.1364/OL.494164
[10] V. Petit, P. Camy, J.-L. Doualan, X. Portier, R. Moncorgé. Phys. Rev., **78** (8), 085131 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.085131
[11] M.E. Doroshenko, A.A. Demidenko, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, H. Jelinkova, V.A. Konyushkin, M.A. Krutov, S.V. Kuznetsov, J. Sulc. Phys. Stat. Sol. C, **10**, 952 (2013). DOI: 10.1002/pssc.201300023
[12] V. Vasyliev, E.G. Vllora, Y. Sugahara, K. Shimamura. J. Appl. Phys., **113**, 203508 (2013). DOI: 10.1063/1.4807649
[13] H. Chen, P. Loiseau, G. Aka, C. Kränkel. J. All. Comp., **740**, 1133 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.081
[14] P.W. Metz, D.T. Marzahl, G. Huber, C. Kränkel. Opt. Express, **25**, 5716 (2017). DOI: 10.1364/OE.25.005716
[15] J. Liu, Z. Shi, Q. Song, D. Li, N. Li, Y. Xue, J. Xu, J. Xu, Q. Wang, X. Xu. Opt. Mater., **108**, 110219 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110219
[16] L.D. Livanova, I.G. Saitkulo, A.L. Stolov. Sov. Phys. Solid State, **11**, 750 (1969).
[17] M.A. Noginov, P. Venkateswarlu, M. Mahdi. JOSA B, **13**, 735 (1996). DOI: 10.1364/JOSAB.13.000735
[18] Q.Q. Duan, H. Zhao, Z.G. Zhang, A.Q. Jian, S.B. Sang, W.D. Zhang. Chinese Phys. Lett., **31**, 087801 (2014). DOI: 10.1088/0256-307X/31/8/087801
[19] J. Liu, Q. Song, J. Xu, J. Guo, Y. Pan, N. Li, D. Li, P. Liu, X. Xu, J. Xu, K. Lebbou. J. Lumin., **246**, 118826 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118826
[20] P. Deshmukh, R.K. Deo, A. Ahlawat, A.A. Khan, R. Singh, A.K. Karnal, S. Satapathy. J. All. Comp., **859**, 157857 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157857
[21] A.V. Nekhoroshikh, V.A. Konyushkin, P.G. Zverev. Opt. Mat., **158**, 116481 (2025). DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116481
[22] F. Druon, S. Ricaud, D.N. Papadopoulos, A. Pellegrina, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay, P. Georges. Opt. Mat. Express, **1**, 489 (2011). DOI: 10.1364/OME.1.000489
[23] S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov. Inorg. Mater., **44**, 1434 (2008). DOI: 10.1134/S0020168508130037
[24] M. Svantner, E. Mariani, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Krist. Tech., **14**, 365 (1979). DOI: 10.1002/crat.19790140319
[25] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин. Кристаллография, **60** (5), 810 (2015). DOI: 10.7868/S0023476115050100 [P.A. Popov, P.P. Fedorov, V.A. Konyushkin. Crystallogr. Rep., **60**, 744 (2015). DOI: 10.1134/S1063774515050107].
[26] А.Е. Ангервакс, А.С. Щеулин, А.И. Рыскин, Е.А. Гарибин, М.А. Крутов, П.Е. Гусев, А.А. Демиденко, С.В. Кузнецов, Е.В. Чернова, П.П. Федоров. Неорг. матер., **50** (7), 789 (2014). DOI: 10.7868/S0002337X14070021 [A.E. Angervaks, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, E.A. Garibin, M.A. Krutov, P.E. Gusev, A.A. Demidenko, S.V. Kuznetsov, E.V. Chernova, P.P. Fedorov. Inorg. Mater., **50**, 733 (2014). DOI: 10.1134/S0020168514070024].
[27] P. Camy, J.L. Doualan, A. Benayad, M. Von Edlinger, V. Ménard, R. Moncorgé. Appl. Phys., **89**, 539 (2007). DOI: 10.1007/s00340-007-2829-x
[28] B.R. Judd. Phys. Rev., **127**, 750 (1962). DOI: 10.1103/PhysRev.127.750
[29] G.S. Ofelt. J. Chem. Phys., **37**, 511 (1962). DOI: 10.1063/1.1701366
[30] M. Demesh, K. Gorbachenya, V. Kisel, E. Volkova, V. Maltsev, E. Koporulina, E. Dudina, A. Kornienko, L. Fomicheva, N. Kuleshov. OSA Continuum, **4**, 822 (2021). DOI: 10.1364/OSAC.418643
[31] D.K. Sardar, K.L. Nash, R.M. Yow, J.B. Gruber, U.V. Valiev, E.P. Kokanyan. J. Appl. Phys., **100**, 083108 (2006). DOI: 10.1063/1.2358401
[32] B. Liu, J. Shi, Q. Wang, H. Tang, J. Liu, H. Zhao, D. Li, J. Liu, X. Xu, Z. Wang, J. Xu. Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc., **200**, 58 (2018). DOI: 10.1016/j.saa.2018.04.006
[33] J. Liu, Q. Song, D. Li, Y. Ding, X. Xu, J. Xu. Opt. Mater., **106**, 110001 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110001
[34] J. Shi, B. Liu, Q. Wang, H. Tang, F. Wu, D. Li, H. Zhao, Z. Wang, W. Deng, Z. Xu, J. Xu. Chin. Phys. B, **27**, 097801 (2018). DOI: 10.1088/1674-1056/27/9/097801
[35] Y. Wang, J. Cheng, Z. Wang, Y. Gong, C. Tu, J. Huang, Y. Sun, Y. Yu. Crystals, **12**, 1729 (2022). DOI: 10.3390/cryst12121729
[36] B. Aull, H. Jenssen. IEEE J. Quant. Electron., **18**, 925 (1982). DOI: 10.1109/JQE.1982.1071611
[37] M. Pollnau, M. Eichhorn. In: *Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications* (Springer Netherlands, Dordrecht, 2017), p. 387–404. DOI: 10.1007/978-94-024-0850-8_19
[38] P. Vergeer, T.J.H. Vlugt, M.H.F. Kox, M.I. Den Hertog, J.P.J.M. Van der Eerden, A. Meijerink. Phys. Rev. B, **71**, 014119 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.014119
[39] Т.Т. Басиев, М.Е. Дорошенко, В.В. Осико. Письма в ЖЭТФ, **71** (1), 14 (2000). [T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, V.V. Osiko. JETP Lett., **71**, 8 (2000). DOI: 10.1134/1.568264].
[40] И.Т. Басиева, К.К. Пухов, Т.Т. Басиев. Письма в ЖЭТФ, **74** (11), 612 (2001). [I.T. Basieva, K.K. Pukhov, T.T. Basiev. JETP Lett., **74** (11), 539 (2001). DOI: 10.1134/1.1450286].
[41] D.S. Reig, B. Grauel, V.A. Konyushkin, P.P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, U. Resch-Genger, S. Kuznetsov, A. Turshatov, C. Würth. J. Mat. Chem. C, **8**, 4093 (2020). DOI: 10.1039/C9TC06591A