

09

## Спектры поглощения ионов $\text{Er}^{3+}$ в кристаллах $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$

© А.П. Скворцов, Н.К. Полетаев, К. Полгар, А. Петер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,  
РоссияInstitute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for  
Physics of HAS, Budapest, Hungary

E-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 декабря 2012 г.

Приведены результаты исследования оптических спектров поглощения кристаллов  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Er}^{3+}$ . В спектральном диапазоне 370–700 nm обнаружены линии поглощения, отвечающие внутриконтинуальным электронным переходам из основного  $^4\text{I}_{15/2}$  состояния на уровни возбужденных состояний ионов  $\text{Er}^{3+}$ . При 2К детально исследованы переходы на уровни  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$ . Число наблюдавшихся линий для перечисленных переходов соответствует теоретически возможному для электронных  $f-f$ -переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$ , находящихся в некубическом кристаллическом поле. Узость наблюдавшихся линий и их количество свидетельствуют о замещении эрбием одной регулярной позиции, а именно позиции иттрия. Определены энергетические положения уровней возбужденных состояний для исследованных переходов.

Интерес к кристаллам литий-иттриевого бората  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  (LYB) вызван тем, что они представляют собой эффективный сцинтилляционный материал для чувствительных детекторов ионизирующего излучения и тепловых нейтронов. В свою очередь, LYB, легированный примесями редких земель, является перспективной средой для создания лазеров. Особый интерес вызывают кристаллы LYB, активированные ионами эрбия. Это связано с тем, что люминесценция  $\text{Er}^{3+}$  ( $\sim 1.54 \mu\text{m}$ ) расположена в спектральной области, соответствующей минимуму потерь энергии в световодах, используемых в устройствах волоконно-оптической связи. В данной работе представлены результаты детального исследования оптических  $f-f$ -спектров поглощения кристаллов

$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  с примесью эрбия — одного из самых активно исследуемых и перспективных для приложений активаторов.

Активированные эрбием монокристаллы  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  были выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере в платиновых тиглях. Исходный материал был приготовлен твердотельной химической реакцией согласно уравнению



Химическая реакция проводилась в несколько шагов в интервале температур 580–650°C, включая тщательное перемешивание между шагами [1]. Скорость вытягивания 5 mm/day, скорость вращения 8 rpm. Окись эрбия  $\text{Er}_2\text{O}_3$  была добавлена в концентрации  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{Er}_2\text{O}_3/\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  [mol/mol].

Образцы для исследования были вырезаны из були перпендикулярно оси  $\langle 010 \rangle$  с точностью  $0.5^\circ$  в виде параллелепипедов с размерами  $8 \times 7 \times 2$  mm по осям **Z**, **Y** и **X** соответственно (где **Z**, **Y** и **X** — главные оси оптической индикатрисы кристалла). При этом ось **X** совпадает с кристаллографической осью **b** и осью симметрии  $C_2$ .

Спектры поглощения  $\text{Er}^{3+}$  в LYB регистрировались с помощью двойного монохроматора ДФС-24 при прохождении света вдоль оси **Z** в поляризованном свете с вектором  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{X}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{Y}$  при 77 и 2 К в спектральной области 370–700 nm.

В предварительных опытах при 293 К в спектрах LYB :  $\text{Er}^{3+}$  были зарегистрированы, так же как и в работах [2,3], внутриконтинуальные  $f-f$ -переходы из основного  $^4I_{15/2}$ -состояния на уровни возбужденных состояний ионов  $\text{Er}^{3+}$ . При комнатной температуре структура отдельных переходов спектрально не разрешалась и в данной работе при 77 и 2 К детально исследованы переходы с самых низких заселенных подуровней основного состояния  $\text{Er}^{3+}$  на уровни  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{3/2}$ ,  $^2H_{9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ .

Как известно, редкоземельные ионы ( $\text{RE}^{3+}$ ) имеют частично заполненную  $4f$ -оболочку, экранированную полностью заполненными  $5s^2 5p^6$ -оболочками. Экранирующее действие наружных оболочек приводит к слабому взаимодействию внутриконтинуальных переходов с окружающей кристаллической решеткой. Вследствие этого спектр конкретного  $\text{RE}^{3+}$ -иона довольно слабо меняется по спектральному положению при помещении его в различные кристаллические основы.

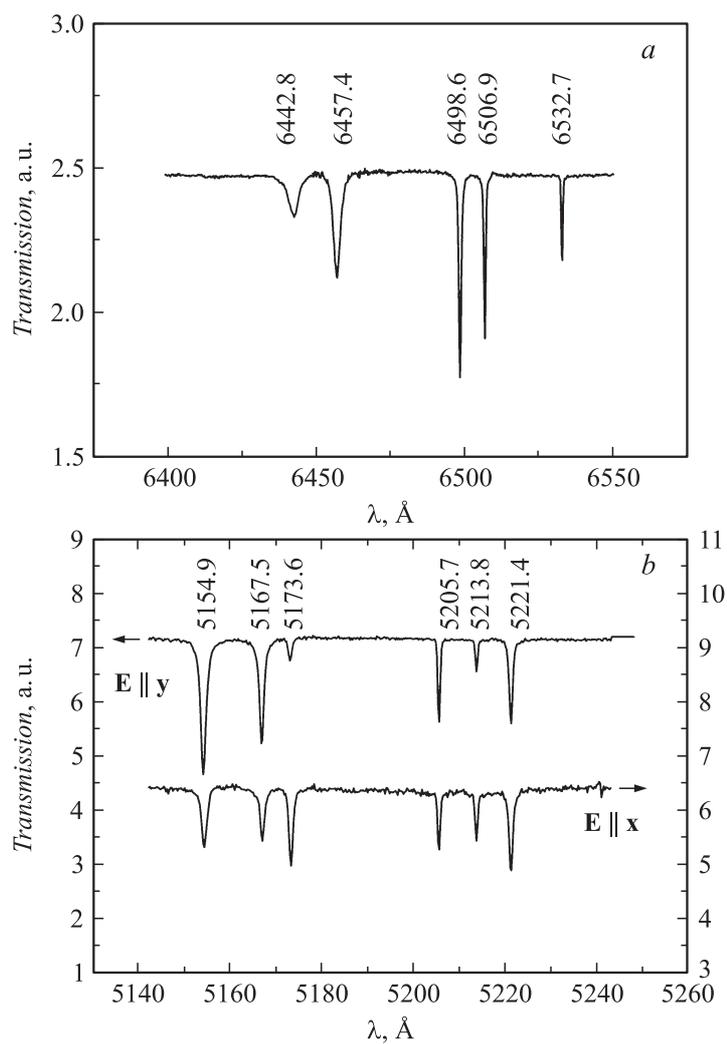
Однако количество энергетических уровней в мультиплетах и соответственно спектральных линий, вызванных переходами между уровнями, решающим образом зависит от симметрии окружающего локального кристаллического поля, в котором находится ион примеси. Так, для ионов с нечетным числом электронов, к которым относится и  $\text{Er}^{3+}$  ( $4f^{11}$ ), количество подуровней мультиплетов различается для случаев кубического и некубического кристаллического поля. В кристаллах  $\text{LiY}:\text{Er}^{3+}$ , характеризуемых моноклинной пространственной группой симметрии  $C_{2h}^5$ , возможны только некубические локальные центры с соответствующим возможным числом подуровней мультиплетов (см. таблицу).

При понижении температуры от 77 до 2 К число линий в спектрах уменьшается из-за „вымораживания“ части нижних подуровней основного состояния. На рисунке приведены спектры пропускания кристаллов  $\text{LiY}:\text{Er}^{3+}$  в области переходов  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  и  $^4F_{7/2}$  при 2 К. Из рисунков можно видеть, что количество линий, наблюдаемых в эксперименте, соответствует теоретически ожидаемому для центров некубической симметрии (см. таблицу). На рисунке *b* представлен спектр в области перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  в поляризованном свете. Видно, что спектральные положения линий в обеих поляризациях совпадают, однако соотношения их интенсивностей заметно отличаются. Отсутствие строгих поляризационных свойств, которые позволили бы установить ориентацию оптических дипольных моментов исследованных переходов и получить информацию о симметрии комбинирующих уровней для наблюдавшихся переходов, связано с низкой позиционной симметрией (триклинная  $C_1$ ) ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Анализ полученных спектров позволил определить энергии штарковских подуровней исследованных состояний (см. таблицу). Кроме того, сравнение спектров, полученных при 77 и 2 К, дало возможность определить энергетические положения нижних подуровней основного мультиплета (0, 47, 77  $\text{cm}^{-1}$ ) (см. таблицу).

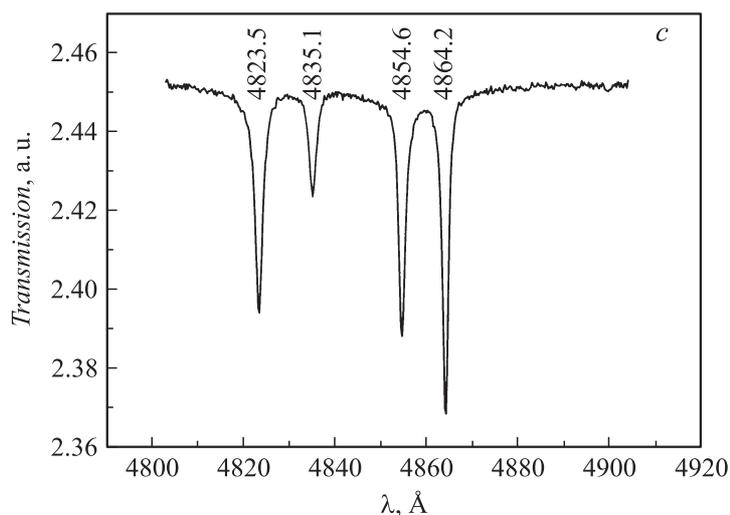
В кристаллах  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Er}^{3+}$ , так же как и в других кристаллических системах, содержащих иттрий, редкоземельные ионы  $\text{RE}^{3+}$  обычно изозарядно замещают в решетке-матрице ионы  $\text{Y}^{3+}$ , имеющие близкие ионные радиусы. Так, для ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ , находящихся в 8-кратном кислородном окружении, ионные радиусы составляют 1.00 Å и 1.02 Å соответственно [4].

Энергетические положения уровней мультиплетов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  при температуре 2К, теоретическое число компонент расщепления исследованных мультиплетов и полное расщепление мультиплетов

Мультиплет	Энергии штарковских подуровней, $\text{cm}^{-1}$	Число компонент		Полное расщепление мультиплетов, $\text{cm}^{-1}$
		теоретически ожидаемое	экспериментально наблюдаемое	
$^4\text{I}_{15/2}$	0, 47, 77...	8		
$^4\text{F}_{9/2}$	15308, 15368, 15388, 15486, 15521	5	5	213
$^4\text{S}_{3/2}$	18438, 18496	2	2	58
$^2\text{H}_{11/2}$	19152, 19180, 19210, 19329, 19352, 19399	6	6	247
$^4\text{F}_{7/2}$	20558, 20599, 20682, 20732	4	4	174
$^4\text{F}_{5/2}$	22248, 22288, 22327	3	3	79
$^4\text{F}_{3/2}$	22622, 22690	2	2	68
$^2\text{H}_{9/2}$	24466, 24601, 24645, 24789, 24822	5	5	356
$^4\text{G}_{11/2}$	26309, 26335, 26386, 26552, 26593, 26646	6	6	337



Спектры пропускания  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Er}^{3+}$  в областях перехода  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$  (a),  $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$  (b),  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$  (c).  $T = 2\text{ K}$ .



(Продолжение рисунка).

Таким образом, количество наблюдавшихся при температуре 2 К спектральных линий и их узость убедительно свидетельствуют о том, что примесные ионы  $\text{Er}^{3+}$  замещают в решетке ЛУВ одну регулярную позицию. Наиболее вероятной представляется позиция  $\text{Y}^{3+}$ . Определены энергетические положения уровней возбужденных состояний для исследованных переходов.

Работа выполнена при поддержке грантами ОТКА N СК-80896, ОТКА N К-83390, а также программой межкакадемического сотрудничества РАН и ВАН.

## Список литературы

- [1] Peter A., Polgar K., Toth M. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 346. P. 69–74.
- [2] Zhao Y.W., Gong X.H., Lin J.F., Luo Z.D., Huang Y.D. // Materials Letters. 2006. V. 60. P. 418–421.
- [3] Zhao Y.W., Gong X.H., Chen Y.J., Huang L.X., Lin J.F., Zhang G., Tan Q.G., Luo Z.D., Huang Y.D. // Appl. Phys. B. 2007. V. 88. P. 51–55.
- [4] Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.