

# Неэквивалентные центры $\text{Yb}^{3+}$ в одноцентровых лазерных кристаллах $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$

К.Н.Болдырев, М.Н.Попова, Л.Н.Безматерных, М.Беттинелли

Методом фурье-спектроскопии высокого разрешения проведено сравнительное исследование спектров поглощения нелинейных лазерных кристаллов  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ , выращенных из висмутово-литиево-молибдатных и калиево-молибдатных растворов-расплавов. Обнаруженные различия в тонкой структуре спектров поглощения соотнесены с изменениями состава растворов-расплавов и содержания примесей висмута и молибдена в кристаллах. Показано, что в монокристаллах, выращенных из висмутово-литиево-молибдатных растворов-расплавов, концентрация примеси молибдена – основного фактора, мешающего получению генерации в УФ области спектра, более чем на порядок меньше, чем в монокристаллах, при росте которых использовался калиево-молибдатный раствор-расплав. Метод может применяться для экспресс-анализа качества кристаллов для УФ лазеров и с целью совершенствования раствор-расплавных технологий выращивания лазерных кристаллов и кристаллов, используемых для генерации четвертой гармоники излучения Nd:YAG-лазера.

**Ключевые слова:** кристаллы  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , иттербий, спектроскопия высокого разрешения.

## 1. Введение

Нецентросимметричные тригональные кристаллы алюмоборатов со структурой природного минерала хантита, активированные редкоземельными (РЗ) ионами, давно привлекают внимание как перспективные лазерные материалы. Эти кристаллы характеризуются высокой химической стойкостью, термической стабильностью, механической прочностью, оптической прозрачностью от УФ до средней ИК области спектра, высоким коэффициентом оптической нелинейности [1]. В силу особенностей структуры, в которой РЗ кислородные призмы изолированы друг от друга, тушение люминесценции РЗ ионов невелико даже для концентрированных кристаллов. На основе кристаллов  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (YAB) и  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (GAB), активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , созданы компактные и эффективные лазеры, в том числе с самоудвоением частоты [2, 3]. Концентрированный кристалл  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  перспективен для создания минилазеров [4].

В последнее время большое внимание уделяется другому РЗ иону – иону  $\text{Yb}^{3+}$ , который во всем диапазоне энергий, вплоть до энергий, соответствующих УФ области спектра, имеет всего два энергетических уровня: основной ( $^2F_{7/2}$ ) и возбужденный ( $^2F_{5/2}$ ) с энергией около  $10000 \text{ см}^{-1}$  (рис.1). Такая структура уровней позволяет

избежать потерь, связанных с поглощением из возбужденного состояния и с кросс-релаксацией. Накачку можно осуществить с помощью недорогих промышленных диодных лазеров, излучающих на длине волны около

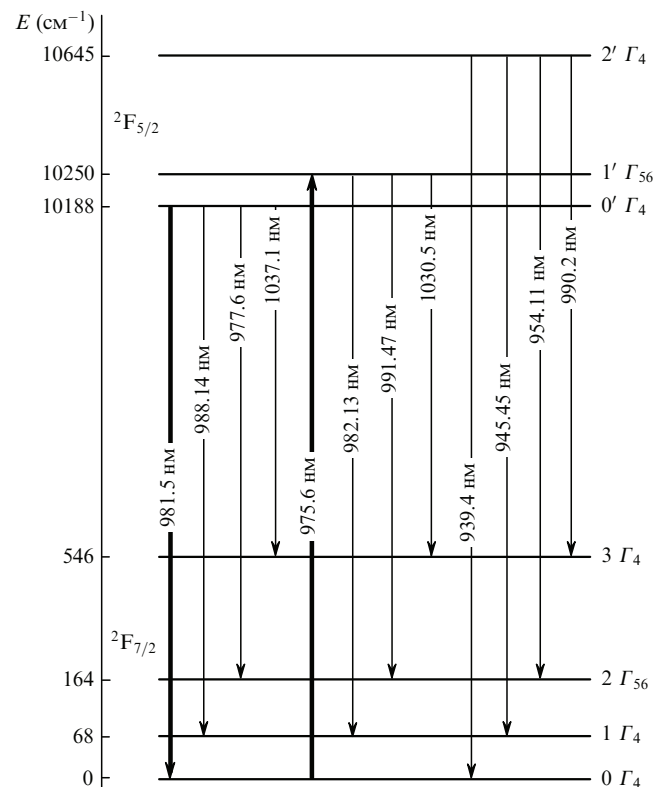


Рис.1. Схема энергетических уровней иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Энергии и неприводимые представления уровней даны для кристалла  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  согласно работе [5]. Жирными стрелками указаны переходы, на которых происходит накачка и генерация.

К.Н.Болдырев, М.Н.Попова. Институт спектроскопии РАН, Россия, Московская обл., 142190 Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: kn.boldyrev@gmail.com; popova@isan.troitsk.ru

Л.Н.Безматерных. Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Россия, 660036 Красноярск, Академгородок, 50

М. Bettinelli. Lab. Solid State Chemistry, DB, Univ. Verona and INSTM, UdR Verona, 37134 Verona, Italy

Поступила в редакцию 17 августа 2010 г., после доработки – 22 ноября 2010 г.

980 нм. При этом реализуется квазитрехуровневый лазер с незначительно различающимися длинами волн накачки и лазерного излучения, что позволяет получить высокий КПД и уменьшить нагрев активной среды излучением накачки.

Другим важным свойством иона иттербия является сильная связь его электронной подсистемы с фононами решетки (см. напр., [6]). Вследствие этого линии электронных переходов сильно уширяются, а в спектрах поглощения и испускания наблюдаются широкие вибронные полосы [6]. С точки зрения лазерных применений широкий спектр излучения позволяет создавать лазеры ультракоротких импульсов, а также перестраивать частоту генерации лазера в пределах вибронной полосы. Использование в качестве матриц для иона  $\text{Yb}^{3+}$  нелинейных сред (ими, в частности, являются алюмобораты) позволяет сдвигать длину волны генерации лазерного излучения в видимую область спектра благодаря самоудвоению и самосмещению частот. Так, на кристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$  было получено непрерывное лазерное излучение с длиной волны около 1040 нм [7], а также в зеленой (513–546 нм) [8] и желтой (560–570 нм) [9] областях спектра.

Инконгруэнтно плавящиеся монокристаллы  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  выращивают из растворов-расплавов, которые наряду с кристаллообразующими окислами содержат и другие компоненты, такие, например, как тримолибдат калия [1] или тримолибдат висмута в сочетании с молибдатом лития [10]. В связи с этим возникает важный вопрос о возможном вхождении примесей висмута или молибдена в кристалл в процессе кристаллизации и о возможном влиянии этих примесей на оптические и лазерные свойства выращиваемых монокристаллов. Имеются сведения [11], что примесь молибдена является основным мешающим фактором при получении четвертой гармоники излучения Nd:YAG-лазера и лазерной генерации в УФ области спектра в кристаллах YAB.

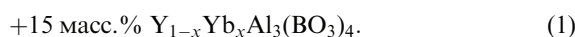
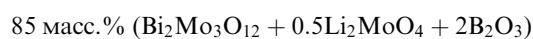
В предыдущей работе [5] мы обнаружили слабые спутники линии 0–0 перехода  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  в спектре поглощения кристалла  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (YbAB) и высказали предположение, что они обусловлены переходами в ионах  $\text{Yb}^{3+}$ , ближайшее окружение которых возмущено дефектами, возникающими из-за вхождения компонентов флюса в кристалл. Настоящая работа посвящена исследованию дефектообразования в активированных иттербием иттриевых алюмоборатах, выращенных в двух разных лабораториях с применением разных флюсов. Нам, в частности, удалось идентифицировать спектральные

линии, связанные с присутствием в кристалле дефектов, обусловленных примесью молибдена. Этот результат может быть использован при экспресс-анализе качества кристаллов для УФ лазеров.

## 2. Эксперимент

Монокристаллы  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  с различным содержанием иттербия были выращены на затравках из висмутово-литиево-молибдатных растворов-расплавов (содержащих, помимо кристаллообразующих окислов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , окислы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3$ ) и растворов-расплавов на основе тримолибдата калия (помимо кристаллообразующих окислов включающих и  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ). Первые были выращены в Институте физики СО РАН в Красноярске, вторые – в Веронском университете. Исследованные в данной работе монокристаллы, вместе с условными обозначениями использованных растворов-расплавов (см. ниже) приведены в табл. 1.

В группе висмутово-литиево-молибдатных растворов-расплавов в качестве базового применялся раствор-расплав на основе смеси тримолибдата висмута и молибдата лития



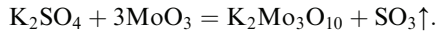
Его условное обозначение в табл. 1 –  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (№ 1–5). Такой раствор-расплав готовился сплавлением при температурах 1000–1050 °С смеси порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении, определяемом вышеприведенной формулой. После выращивания из базового раствора-расплава на затравках монокристаллов № 1 с  $x = 0.07$  в оставшийся раствор-расплав добавили 0.05  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и повторили кристаллизацию, получив монокристалл № 2. Затем в оставшийся раствор-расплав к базовому  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  добавили 0.3  $\text{MoO}_3$ , получив после кристаллизации монокристаллы № 3. В табл. 1 это растворы-расплавы  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 0.05 \text{ Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 0.15 \text{ MoO}_3$  соответственно. На затравках вырастали изометричные монокристаллы с размерами до 12–14 мм. Высокое оптическое качество монокристаллов достигалось при скоростях роста не более 0.5 мм/сут.

Монокристаллы № 6–8 были выращены из растворов-расплавов на основе тримолибдата калия методом спонтанной кристаллизации [12]. В этих экспериментах в исходные реактивы наряду с кристаллообразующими

Табл. 1. Перечень исследованных образцов с указанием использованного при росте раствора-расплава (см. текст). Относительная концентрация центров  $\text{Yb} \text{ II}$  оценивалась по относительной интенсивности спутника (частота  $\sim 10200 \text{ см}^{-1}$ ) и основной электронной линии  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0)$  иона  $\text{Yb}^{3+}$ .

№	Образец	Состав раствора-расплава	Относительная концентрация центров $\text{Yb} \text{ II}$ (%)
1	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ (7 %)	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	< 0.01
2	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ (7 %)	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 0.05\text{Bi}_2\text{O}_3$	< 0.01
3	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ (7 %)	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 0.15\text{MoO}_3$	< 0.8
4	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ (10 %), Tm (5 %)	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	< 0.1
5	$\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\ll 1.4$
6	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ (0.3 %)	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	1.6
7	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ (2.5 %)	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	3.2
8	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ (8 %)	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	< 6.5

окислами входили  $K_2SO_4$  и  $MoO_3$ , а ингредиент  $K_2Mo_3O_{10}$  появлялся в результате реакции



Поэтому вначале в платиновом тигле сплавляли порошковую смесь  $K_2SO_4 + 3MoO_3$ , затем добавляли смесь кристаллообразующих окислов в соотношении к расплаву 40 : 60 масс%. Соотношения между количествами  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  и  $Al_2O_3$  соответствовали стехиометрическим для  $Y_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$ . Тигель, накрытый платиновой крышкой, снова помещали в печь, которую нагревали со скоростью  $300^\circ C/ч$  до  $1120^\circ C$ , и выдерживали при этой температуре три часа, а затем охлаждали до  $850^\circ C$  со скоростью  $1^\circ C/ч$ . Для отделения кристаллов от раствора-расплава содержимое тигля кипятили в концентрированной щелочи КОН. Наиболее крупные ( $5 \times 6$  мм) кристаллы имели включения раствора-расплава. Чистые и прозрачные кристаллы с размерами до 2 мм использовались в оптических измерениях.

Спектры поглощения  $\sigma$ -поляризованного света ( $k \perp c$ ,  $E \perp c$ , где  $k$ ,  $E$  – волновой вектор и напряженность поля зондирующего излучения,  $c$  – кристаллографическая ось) монокристаллами  $Y_{1-x}Yb_xAl_3(BO_3)_4$  при температуре 3.5 К измерялись в окрестности перехода  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  в ионе  $Yb^{3+}$  со спектральным разрешением до  $0.1 \text{ см}^{-1}$ . При этом использовались фурье-спектрометр высокого разрешения (до  $0.1 \text{ см}^{-1}$ ) Bruker IFS 125 HR с кремниевым приёмником излучения и криостат замкнутого цикла Cryomech ST403. Поляризатором служила призма Глана–Тейлора.

Элементный состав образцов контролировался методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) при помощи ОЭС-спектрометра Perua 4DI (спектральный диапазон 240–410 нм, спектральное разрешение 0.09 нм), спроектированного и изготовленного в Институте спектроскопии РАН. Образец перетирался в порошок, смешивался с чистым углеродом (графитом) и помещался в приборе между электродами. Это позволяло при образовании электрической дуги, проходящей через образец, наблюдать спектральные линии атомов, входящих в состав исследуемого вещества. Существенными недостатками данного метода являются сложность количественного определения примесей вследствие нелинейных зависимостей интенсивности линий примесей от их концентрации, а также различная чувствительность обнаружения разных атомов (чем легче атом, тем менее интенсивны его линии). Несмотря на это, нормируя интенсивности линий на интенсивность линии атома, концентрация которого известна, можно получить сведения об относительной концентрации некоторой примеси в разных образцах.

На рис.2 представлены оптические эмиссионные спектры кристаллов алюмоборатов иттрия, выращенных с использованием различных флюсов. Из рис.2,а видно, что концентрация висмута уменьшается от кристалла с избытком  $Bi_2O_3$  к кристаллу с избытком  $MoO_3$  и, по понятным причинам, полностью отсутствует в кристаллах, выращенных с флюсом  $K_2Mo_3O_{10}$ . На рис.2,б видны отчетливые полосы молибдена в соединении  $YAB:Yb$ , выращенном с флюсом  $K_2Mo_3O_{10}$ . Этих полос нет в остальных соединениях и даже в кристалле, выращенном при помощи флюса  $Bi_2Mo_3O_{12}$  с избытком  $MoO_3$ , что, вероятно, связано со слабой чувствительностью метода ОЭС к иону молибдена.

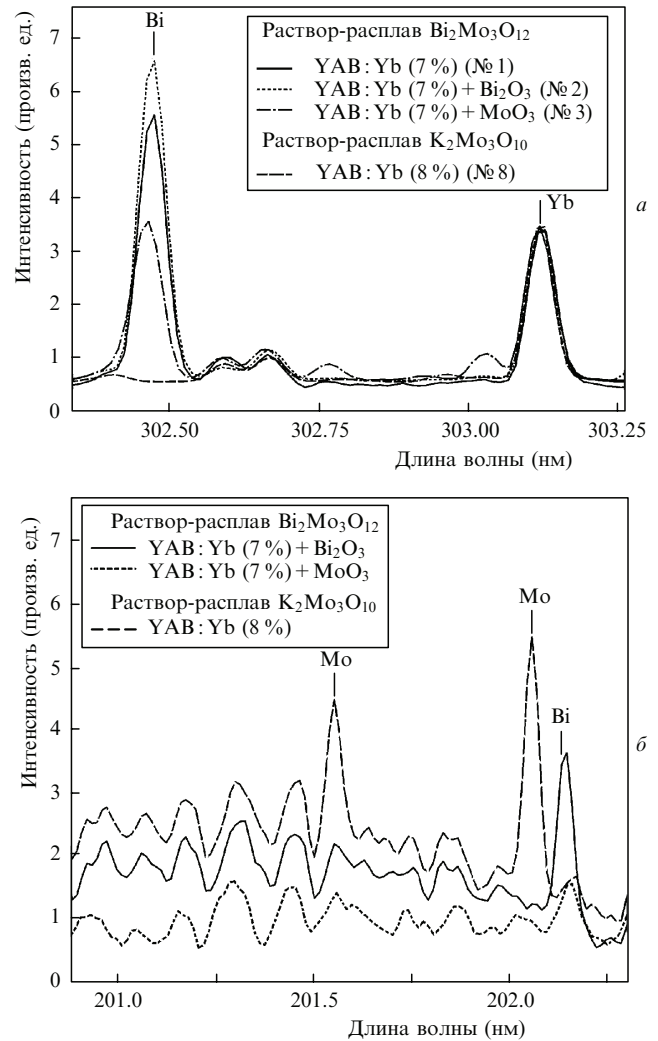


Рис.2. Атомные эмиссионные спектры иттриевых алюмоборатов, выращенных с применением различных флюсов, в области 301–303 нм (анализ примесей висмута и иттербия) (а) и в области 201–203 нм (анализ примесей молибдена и висмута) (б).

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.3 представлены низкотемпературные спектры поглощения  $\sigma$ -поляризованного света для различных алюмоборатов. Эффективное сечение поглощения для ионов  $Yb^{3+}$

$$\sigma = \alpha / n_{Yb}$$

позволяет сравнивать спектры алюмоборатов с разной концентрацией иттербия (здесь  $\alpha$  – коэффициент поглощения света,  $n_{Yb}$  – концентрация ионов иттербия). Вид спектров слабо зависит от концентрации иттербия и согласуется со спектрами кристаллов  $YAB:Yb$  (0.3%–9%) [13] и  $YbAB$  [5]. С высокочастотной стороны чисто электронных бесфонных линий 0–0, 0–1 и 0–2 (см. рис.1) наблюдается вибронная структура, обусловленная взаимодействием электронных уровней иттербия с колебаниями кристаллической решетки алюмобората.

В спектрах всех исследованных кристаллов, как и в спектре исследованного ранее кристалла  $YbAB$  [5], около основной электронной линии 0–0 наблюдается серия узких линий. «Спутники» линии 0–0 в спектрах различных

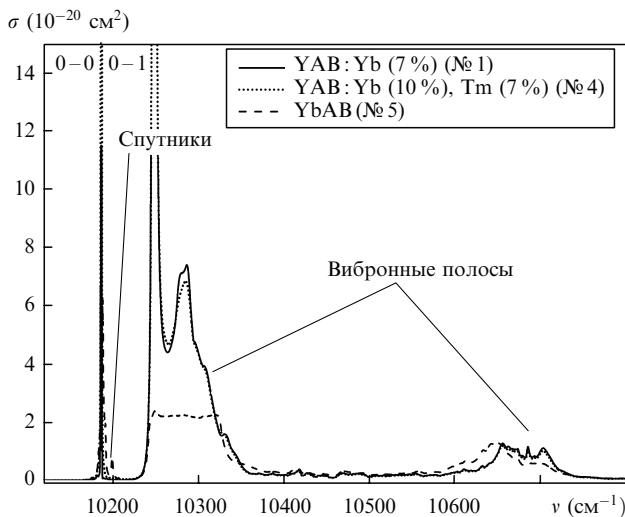


Рис.3. Спектры поглощения различных алюмоборатов, активированных иттербием.

иттриевых алюмоборатов, активированных иттербием, представлены на рис.4 в увеличенном масштабе. В работе [5] мы предположили, что они связаны с поглощением излучения ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , в ближайшем окружении которых имеются дефектные центры. В процессе кристаллизации элементы раствора могут войти в позиции ионов кристаллической решетки иттриевых алюмоборатов. На основании сравнения ионных радиусов РЗ ионов ( $r(\text{Y}^{3+}) = 0.90 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Yb}^{3+}) = 0.87 \text{ \AA}$ ) и ионов алюминия ( $r(\text{Al}^{3+}) = 0.57 \text{ \AA}$ ) с одной стороны и висмута ( $r(\text{Bi}^{3+}) = 1.02 \text{ \AA}$ ) и молибдена ( $r(\text{Mo}^{3+}) = 0.67 \text{ \AA}$ ) с другой мы предположили, что висмут может входить в позицию РЗ иона, а молибден – в позицию алюминия [5]. Такой дефект вызывает локальную деформацию кристаллической решетки, приводящую к сдвигу спектральных линий ближайших к нему ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (и к неоднородному уширению линий более далеких ионов). Нельзя исключить также гетероэлектронное замещение, например замещение алюминия ионом  $\text{Mo}^{5+}$  с локальной компенсацией заряда за счет примеси  $\text{K}^+$  или  $\text{Li}^+$  на месте РЗ иона.

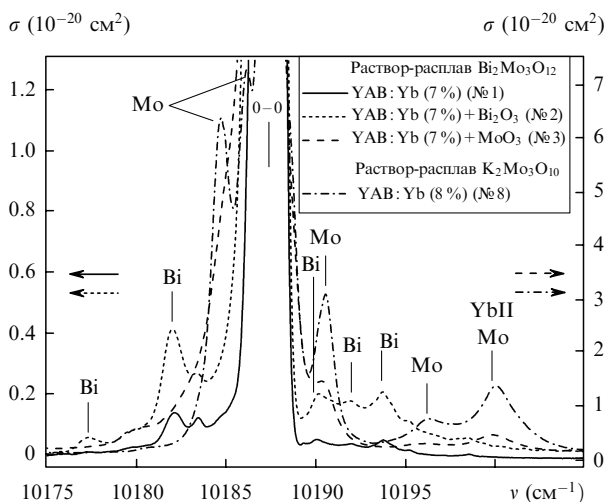


Рис.4. Спектры поглощения в области перехода  ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(0)$  в иттриевых алюмоборатах, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  с близкими концентрациями, но выращенных с применением различных флюсов; масштабы по оси ординат для образцов № 1, 2 и 3, 8 сильно различаются.

Из сравнения спектров поглощения кристаллов, выращенных с использованием различных флюсов (см. рис.4), видно, что интегральная интенсивность спутников при использовании флюса на основе  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  значительно меньше, чем флюса на основе  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ . В первом случае  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  сильно связан с  $\text{MoO}_3$ , и это уменьшает образование указанных дефектов замещения. Сравнение спектров кристаллов, выращенных одним и тем же методом, а именно с использованием флюса на основе  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , но в одном случае – с избытком висмута, а в другом – с избытком молибдена, позволило точно определить, какими дефектами вызваны те или иные спутники. В частности, наблюдавшийся ранее центр  $\text{YbII}$  с частотой линии 0–0 около  $10200 \text{ cm}^{-1}$  [13, 5] может быть с уверенностью идентифицирован как ион  $\text{Yb}^{3+}$  в регулярной позиции кристаллической решетки, но имеющий дефект в виде иона молибдена в ближайшем окружении. Анализ же спектров кристаллов, выращенных с флюсом  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  (штрих-пунктирная линия на рис.4), указывает на значительную концентрацию молибдена в этих кристаллах.

В сводной табл.1 для исследованных кристаллов указана интегральная интенсивность линии центра  $\text{YbII}$  по отношению к основной линии 0–0-перехода. Эта величина равна относительной концентрации центров  $\text{YbII}$ , она существенно больше в кристаллах, выращенных с флюсом  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ . В табл.1 знак «<» означает, что основная линия 0–0 насыщена и указанные значения являются верхней оценкой относительной концентрации центров  $\text{YbII}$ . В случае  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  в табл.1 используется знак «<<», указывающий на то, что основная линия сильно насыщена и реальное значение относительной концентрации для данного соединения значительно меньше приведенной величины. Заметим, что в соединении, выращенном с висмут-молибдатным флюсом по расчетной формуле в соответствии со стехиометрией кристалла, тем не менее, присутствует висмут (см. рис.4). Это связано с тем, что при наплавлении и последующей гомогенизации раствора-расплава из-за высокой летучести  $\text{MoO}_3$  не удается избежать его преимущественных потерь, и приготовленный состав будет иметь некоторый избыток  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  сверх стехиометрии  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

В заключение заметим, что наше исследование тонкой структуры бесфононной линии 0–0 иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{YAB}$  позволило детектировать вхождение в кристалл примесей из флюса в весьма малых концентрациях, недоступных обнаружению методом оптической эмиссионной спектроскопии.

#### 4. Выводы

1. Показано, что линии-спутники вблизи линии  $0({}^2F_{7/2}) - 0({}^2F_{5/2})$  оптического поглощения в ионе  $\text{Yb}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $0.03 \leq x \leq 1.0$ , обусловлены переходами в ионах  $\text{Yb}^{3+}$ , соседствующих с примесными ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{3+}$ . Проведено разделение центров  $\text{Yb}^{3+}(\text{Mo})$  и  $\text{Yb}^{3+}(\text{Bi})$ .

2. Измерение тонкой структуры бесфононных линий РЗ ионов в кристаллах алюминиевых боратов может служить чувствительным методом определения примесей, вошедших в кристалл при росте из раствора в расплаве. Этот метод можно, в частности, использовать для экспресс-анализа вредной примеси молибдена в кристаллах для УФ лазеров.

3. По относительной интенсивности линий-спутников, связанных с примесью молибдена, определено, что концентрация примеси молибдена в кристаллах  $Y_{1-x}Yb_xAl_3(VO_3)_4$ , полученных из калиево-молибдатных растворов-расплавов, более чем в 100 раз выше таковой в кристаллах, выращенных из висмута-лилиево-молибдатных растворов-расплавов.

4. В целом полученные данные представляют интерес для получения и характеристики кристаллов алюмоборатов с целью создания лазеров, генерирующих излучение в УФ диапазоне длин волн, а также для совершенствования раствор-расплавных технологий выращивания монокристаллов редкоземельных алюмоборатов для различных лазерных разработок.

Работа выполнена при поддержке программ РАН и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

1. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. *Progr. Cryst. Growth Charact.*, **31**, 179 (1995).

2. Jaque D. *J. All. Comp.*, **204**, 323 (2001).
3. Brenier A., Tu C., Zhu Z., Wu B. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2034 (2004).
4. Chen X., Luo Z., Jaque D., Romero J.J., Garcia Solé J., Huang Y., Jiang A., Tu C. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 1171 (2001).
5. Popova M.N., Boldyrev K.N., Petit P.O., Viana B., Bezmaternykh L.N. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 45, 455210 (2008).
6. Перлин Ю.Е., Каминский А.А., Енакий В.Н., Вылегжанин Д.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **30** (7), 426 (1979).
7. Wang P., Dawes J., Dekker P., Piper J. *Opt. Commun.*, **174**, 467 (2000).
8. Jiang H., Li J., Wang J., Hu X-B., Liu H., Teng B., Zhang C-Q., Dekker P., Wang P. *J. Cryst. Growth*, **233**, 248 (2001).
9. Burns P., Dawes J., Dekker P., Piper J., Li J., Wang J. *Opt. Commun.*, **207**, 315 (2002).
10. Bezmaternykh L.N., Mashchenko V.G., Sokolova N.A., Temerov V.L. *J. Cryst. Growth*, **69**, 407 (1984).
11. Yu X., Yue Y., Yao J., Hua Z. *J. Cryst. Growth*, **312**, 4029 (2010).
12. Bartl M.H., Gatterer K., Cavalli E., Speghini A., Bettinelli M. *Spectrochim. Acta Pt A: Molec. Biomolec. Spectrosc.*, **57**, 1981 (2001).
13. Ramirez M., Bausa L., Jaque D., Cavalli E., Speghini A., Bettinelli M. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 7789 (2003).