

Optical Characteristic of Cr-Ion-Doped Crystals and Its Application Laser

Jingcun Zang

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing
Email: zangjc@bjut.edu.cn

Received: Feb. 27th, 2013; revised: Feb. 28th, 2013; accepted: Mar. 12th, 2013

Abstract: In this paper, the optical characteristics of Cr-ion-doped crystals are introduced. The absorption and emission spectra of $\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4)$, $\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3)$, $\text{Cr}^{4+}(\text{d}^2)$ and $\text{Cr}^{5+}(\text{d}^1)$ ions show its properties varied with symmetry and crystal field. There application in new wavelength laser, tunable laser, high power pulse laser, Q-switched technology and mode-locked laser is presented.

Keywords: Cr-Ion-Doped Crystal; Spectrum; Laser

掺铬离子晶体光谱特征及在激光中的应用

臧竞存

北京工业大学材料科学与工程学院, 北京
Email: zangjc@bjut.edu.cn

收稿日期: 2013 年 2 月 27 日; 修回日期: 2013 年 2 月 28 日; 录用日期: 2013 年 3 月 12 日

摘要: 本文探讨了二价、三价、四价和五价铬离子掺杂的一些激光晶体的光谱特性, 由于分属于 d^4 、 d^3 、 d^2 、 d^1 电子组态, 在不同配位体和晶体场场强变化时, 其特征光谱显示了不同的变化, 因而在脉冲激光, 可调谐激光, 激光调 Q 和锁模技术中发挥着不同的作用。

关键词: 掺铬离子晶体; 光谱; 激光

1. 引言

掺铬离子晶体在激光发展过程中, 起着重要作用。1960 年, 梅曼利用氙灯泵浦红宝石晶体, 实现了红色激光输出, 成为人类历史上开创激光技术的标志。而红宝石就是掺三价铬的具有刚玉结构的单晶体, 即 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 。由于铬离子属于过渡金属离子, 和稀土离子不同, 其 d-d 电子轨道跃迁受晶体场影响要比稀土离子 f-f 跃迁大得多, 因而其光谱特征更为多变和复杂。稀土离子的吸收光谱和发射光谱一般为锐线, 基质晶格的变化, 并不影响光谱的基本轮廓。而铬离子吸收光谱和荧光光谱随晶体场对称性和场强变化可能是宽的光谱带, 也可能是锐线, 宽带荧光

是实现频率连续可调谐激光的必要条件。铬离子在晶体的不同生长条件下, 形成二价 $\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4)$ 、三价 $\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3)$ 、四价 $\text{Cr}^{4+}(\text{d}^2)$ 和五价 $\text{Cr}^{5+}(\text{d}^1)$, 更丰富了光谱性能, 它的敏化、饱和吸收等特点在激光应用方面不断扩展着新的应用领域。

2. 铬离子在晶体中的结构化学参数

晶体结构是激光离子赖以存在的基础。对于激光工作物质, 基质必须要有稳定的化学结构, 还要有优良的物理性能, 如高的硬度和高的热导率。化学结构的稳定有赖于离子的基本化学参数。表 1 是铬离子的结晶化学参数, 其离子半径在不同配位多面体中是不

Table 1. Chemical parameter of chromium ion
表 1. 铬离子的结晶化学参数

价态	Cr ²⁺ (d ⁴)		Cr ³⁺ (d ³)		Cr ⁴⁺ (d ²)		Cr ⁵⁺ (d ¹)	
配位数 CN	VI		IV	VI	IV	VI	IV	VI
自旋	LS	HS						
离子半径 R/pm	87	94	62	75	55	69	48.5	63
典型晶体置换的离子半径 Ri/pm				Al ₂ O ₃ Al:67.5	Mg ₂ SiO ₄ Si:40		YVO ₄ V:49.5	
电负性					1.56			

同的,表中给出的是四面体(IV 配位)和八面体(VI)中的不同价态的离子半径。随着价态升高,其离子半径逐渐减小,铬离子的极化力也逐渐增强。在实际晶体中,铬离子进入晶体并不总是置换相同价态离子,而有可能是异价离子,这时则会产生色心或其它缺陷来补偿电荷平衡。如在钨酸锌晶体中,Cr³⁺置换的是 Zn²⁺形成带一个有效正电荷的缺陷 Cr_{Zn}[•],电荷平衡由氧空位 V_O^{''} 来补偿,其缺陷方程为

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{ZnWO}_4} 2\text{Cr}_{\text{Zn}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{O}}^{\prime\prime} + 3\text{O}_0$$
。晶体在生长过程中由于气氛不同,也会影响到价态。因此,需要加一些其它离子,并在工艺和后处理中加以解决。如制备 YAG:Cr⁴⁺通常要加少量 CaO 和 MgO,并在 1300℃ 空气中保温 20 h 以上,才能使晶体中 Cr³⁺尽可能多的转化为 Cr⁴⁺。Yang 等^[1]发现在 Al₂O₃ 陶瓷中空气进行退火会使 Cr³⁺转化为 Cr⁴⁺。

3. Cr³⁺离子光谱特征及应用

Cr³⁺离子的电子组态是 d³, Tunabe-Sugano 图是进行光谱分析的理论基础。图 1 给出八面体场中 d³ 电子能级与晶体场场强示意图。图中仅给出 ⁴T₂ 能级与 ²E 能级这两个发光能级的相对关系。E 为电子能级能量, B 为 Racah 参数, B 表示 d 轨道变形程度, B 值愈大,晶体场分裂参数也愈大; Dq = 10 Δ, Δ 为八面体场中晶体场分裂参数, Dq/B 表示晶场强度,一般认为 Dq/B > 2.5 为强场, Dq/B < 2.5 为弱场; ΔE 表示 ⁴T₂ 能级与 ²E 能级的相对位置, ΔE 为正值时, ²E 能级位于 ⁴T₂ 能级下方,其荧光光谱为明显锐线。²E 能级与基态 ⁴A₂ 之间属于禁戒跃迁,但是由于实际晶体中对称性降低部分解除禁戒才产生了荧光发射。当 ⁴T₂ ≪ ²E 时,只能观察到 ⁴T₂ 的宽带荧光,即使在低温下也观察不到 ²E 的锐线发射,如掺铬钨酸锌。图 2 给出了三种常见激光晶体的荧光光谱图^[2]。由于光谱特征不

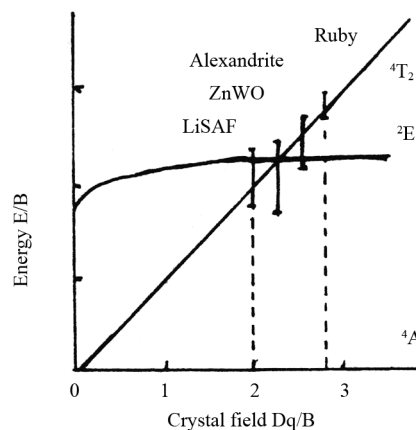


Figure 1. Tunabe-Sugano diagram of Cr³⁺ (d³)
图 1. d³(Cr³⁺)电子的 Tunabe-Sugano 示意图

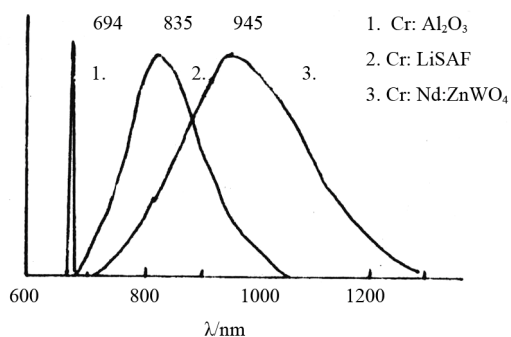


Figure 2. Emission spectrum of Cr³⁺-doped crystals
图 2. 掺三价铬离子激光晶体的荧光光谱示意图

同,应用也不相同。如在红宝石中,发射是锐线,荧光寿命长,用于高能量激光。紫翠宝石 BeAl₂O₄:Cr³⁺的 ²E 发射重叠在 ⁴T₂ 能级中,既可以发射单一高能量激光又可作为波长连续可调谐激光。在 LiSAF:Cr³⁺和 ZnWO₄:Cr³⁺中只能观察到宽带荧光,适宜调 Q 和锁模。ZnWO₄:Cr³⁺已获得室温激光输出^[3]。近年 Li D 等实现单模二极管泵浦 LiSAF:Cr³⁺晶体锁模 55 fs 激光输出,波长 865 nm,重复频率 1 GHz,单脉冲 110 pJ,峰值功率达 1.8 kW^[4]。我国 Chen CS 等用闪光灯泵浦

LiSAF:Cr³⁺晶体, 在 850 nm 处得到 27 ns, 输出能量 84 mJ 激光^[5]。Umit D^[6]等采用高亮度激光二极管泵浦 Cr:LiSAF 和 Cr:LiCAF, 输出功率分别达到 500 mW 和 410 mW, 斜效率 47%和 41%。锁膜运转时亚 100 fs 脉冲平均功率 200 mW 和 250 mW, 重复频率 100 MHz。Maestre^[7]采用二极管泵浦 Cr³⁺:LiCaAlF₆, 获得双波长激光, 在 786 nm 处总功率为 63 mW, 有望为太赫兹(THz)研究提供光源。Furebach^[8]研制一种新型激光晶体 Cr³⁺:LiInGeO₄, 虽然该晶体结构和镁橄榄石相同, 但是 Cr³⁺处于变形的八面体中, 而不是通常以 Cr⁴⁺处在四面体对称的晶体场, 它的发射带从 900 nm 一直延伸到 1700 nm, 是近红外波段光通讯产生超短脉冲的理想介质, 目前已由二极管泵浦获得准连续激光输出。Cr³⁺离子还可以作为敏化离子。如 YAG:Nd³⁺ 晶体是 f-f 锐线跃迁, 灯泵时能量损失较大, 故采用双掺 YAG:Nd³⁺, Cr³⁺, 利用 Cr³⁺的宽带吸收将能量传输给 Nd³⁺, 提高了激光效率。在适宜的晶格场下, 共掺 Nd³⁺离子也可以改善 Cr³⁺的激光效率。如在 ZnWO₄:Cr³⁺, Nd³⁺中在 950 nm 实现室温激光输出^[9]。

4. Cr⁴⁺离子光谱特征及应用

对于 Cr⁴⁺离子来说, 在理想的四面体位(T_d对称性)中, Cr⁴⁺离子的最低自由离子能级 ³F 分裂为三个子能级 ³A₂、³T₂ 和 ³T₁, 即 ³F → ³A₂ + ³T₂ + ³T₁, 能级顺序为 ³A₂ < ³T₂ < ³T₁, 如图 3(a)所示。根据群论, ³A₂ 能级作为基态能级, ³A₂ → ³T₁ 跃迁属于电偶极允许跃迁而 ³A₂ → ³T₂ 跃迁则属于只能是在所有偏振方向的磁偶极允许跃迁, 因此强度要比 ³A₂ → ³T₁ 跃迁低一个数量级。而在理想的八面体中其能级顺序为 ³T₁ < ³T₂ < ³A₂, 如图 3(b)所示。而在扭曲的四面体位(D_{2d} 对称)中, 将导致更深度的轨道分裂: ³T₂ 分裂为 ³B₂ 和 ³E, ³T₁ 分裂为 ³A₂ 和 ³E, ³A₂(基态能级)变为 ³B₁。掺 Cr⁴⁺离子晶体具有较宽的荧光发射带, 可实现近红外波段可调谐激光输出。如庄鑫巍等^[10]在 Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄ 晶体中得到中心波长约为 1.22 μm, 能量和脉宽分别为 10 mJ 和 8.2 ns 的激光脉冲, 其光-光转换效率达到 20%。此外, 研究较多并实现激光输出的有还有 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄^[11], Cr⁴⁺:YAG 等。Jeanty 等^[12]使用 4.5 mm 长的 Cr⁴⁺:Ca₂GeO₄ 晶体在中心波长 1432 nm 的光谱带宽 5.2 nm 处获得自启动锁模激光, 脉冲宽度

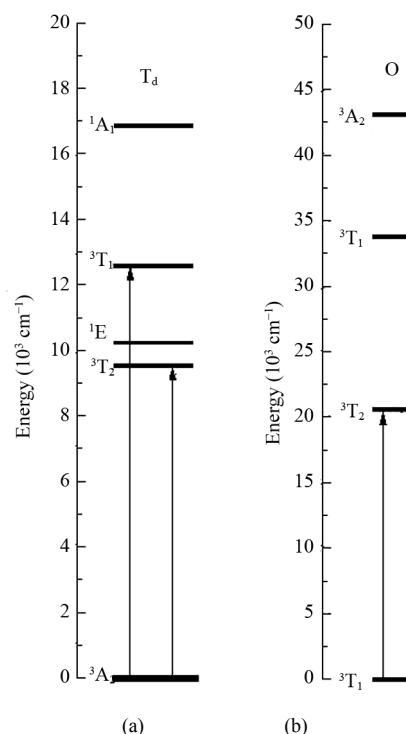


Figure 3. Energy level of Cr⁴⁺ ion
图 3. Cr⁴⁺能级图

365 fs, 重复频率 100 MHz, 输出功率 70 mW。室温下 Cr⁴⁺:YAG 的吸收光谱与发射光谱, 如图 4 所示^[13], 图中 a 为吸收系数, I 为强度, λ 为波长。可以看出, 吸收带主要有 0.48 μm, 0.65 μm 和 1.00 μm, 其中 0.48 μm 是由八面体格位上的 Cr⁴⁺电荷转移或色心等造成, 其余吸收带是四面体格位上的 Cr⁴⁺所产生。作者采用波长 976 nm 功率 1 W 的半导体激光作激发光源, 测得发射光谱如图 4(b), 范围为 1.1~1.7 μm, 峰值在 1.39 μm 附近。值得注意的是接收方向不同, 发射光谱有很大不同, 图中三条发射谱线是由同一样品相同激发条件下在三个方向接收得到的。这种在各向同性的立方晶系的晶体中出现的现象, 还没有一个合理的解释。1.0 μm 吸收带是四配位 Cr⁴⁺离子 ³A₂ → ³T₂ 跃迁的结果。0.65 μm 吸收带是四配位 Cr⁴⁺离子 ³A₂ → ³T₁ 跃迁的结果; 而 0.48 μm 吸收带是六配位 Cr⁴⁺离子 ³T₁ → ³T₂ 跃迁的结果。研究表明 Cr⁴⁺:YAG 具有饱和和吸收性, 可作为无源的即插即用型(plug-and-play)饱和和吸收被动调 Q 元件。它不仅具有经济实用的特点, 而且还有益于半导体激光泵浦的固体激光器的小型化。调 Q 技术是获得纳秒量级激光的重要方法, 而纳秒量级及其以上超短脉冲激光在航天航空、基础工业、军事、

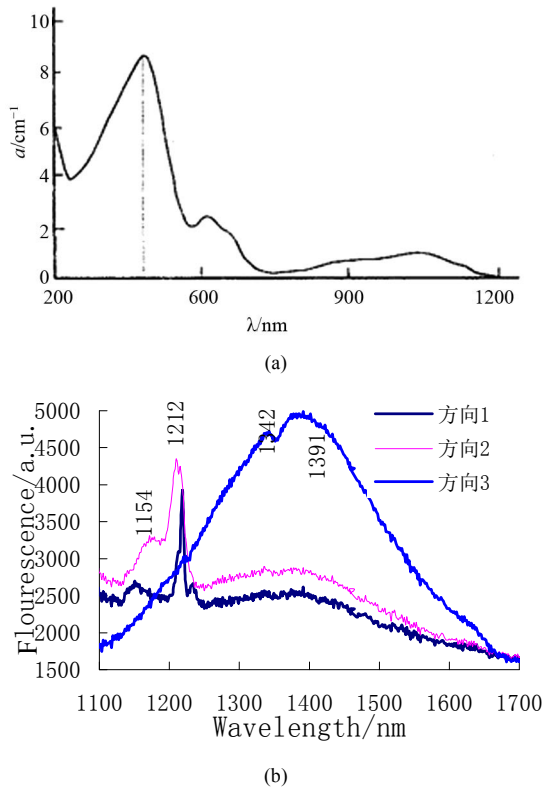


Figure 4. Spectra of Cr⁴⁺:YAG: (a) Absorption spectrum; (b) Emission spectrum

图 4. Cr⁴⁺:YAG 的光谱图: (a) 吸收光谱; (b) 荧光光谱

医疗等方面有着广泛的应用。目前已实现脉冲和连续 Nd:YAG 激光调 Q 运转。2002 年王青圃^[14]等用 Cr⁴⁺:YAG 晶体作调 Q 元件, 实现 946 nm 激光被动调 Q 运转。脉冲宽度为 38 ns, 能量为 1.7 mJ。Yang XQ 等^[15]研制成功 LD 端面泵浦腔内倍频 Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG 组合晶体被动 Q 开关获得 532 nm 绿光脉冲激光, 脉宽 3.5 ns, 重复频率 27.5 kHz, 单脉冲能量 18 mJ。我国周寿桓等^[16]在 1993 年报道了双掺 Cr, Nd:YAG 自调 Q1.06 μm 激光脉冲输出。Shi YX 等^[17]采用波长 808 nm 光纤耦合二极管激光器端面泵浦双掺 Cr, Nd:YAG 得到了平均输出功率 7 W 的调 Q 脉冲激光, 脉冲宽度在 12~16 ns, 相应斜效率为 33%。Burkov 研究了 LaBGeO₅:Cr⁴⁺晶体的光谱, 由于基质在 0.19~8.5 μm 范围内透明, 所以其四个吸收带 920, 685, 505 和 240 nm 是 Cr⁴⁺在四面体晶场中的电子跃迁和电荷转移跃迁。

5. Cr²⁺离子光谱特征及应用

Cr²⁺离子的电子组态是 3d⁴。图 5 是 Cr²⁺:CdS 晶

体室温吸收和发射光谱。它的 ²E→⁵T₂ 跃迁呈宽带, 中心波长在 2.5 μm, 室温荧光寿命为 0.93 μs。俄罗斯学者^[18]在 Cr²⁺:CdS 晶体中获得中心波长 2.525 μm 的连续激光, 线宽 10 nm, 最大输出功率 0.79 W, 斜效率为 52%。Moskatev 等^[19]在 Cr²⁺:ZnS 中获得波长 2200~2700 nm 激光输出, 斜效率 44%, 光效率 31%, 输出功率为 500 mW。Berry 等^[20]在 Cr²⁺:ZnSe 晶体中获得中心波长在 2450 nm 的激光, 最大功率 8.9 W, 调谐范围 2275~2700 nm。其中掺杂 Cr²⁺离子浓度 n₀ = 1 × 10¹⁹ cm⁻³ (~0.04% atomic)。美国 Williams 等^[21]用脉冲激光沉积法在宝石衬底上制备高掺杂浓度的 Cr²⁺:ZnSe 薄膜, 并实现 2.6 μm 中红外室温激光运转, 还证实该材料可作为 Er:YAG 激光的 Q 开关元件在 1.645 μm 处激光脉冲输出。Cr²⁺:ZnSe 薄膜可作为于 Er, Tm, Ho 在 1.5~2.1 μm 范围的被动锁模激光元件。

6. Cr⁵⁺离子光谱特征及应用

Cr⁵⁺离子的电子组态是 3d¹, 光谱特征类似钛宝石。图 6 是 Cr⁵⁺:YVO₄ 的偏振吸收光谱, 在 1 μm 处

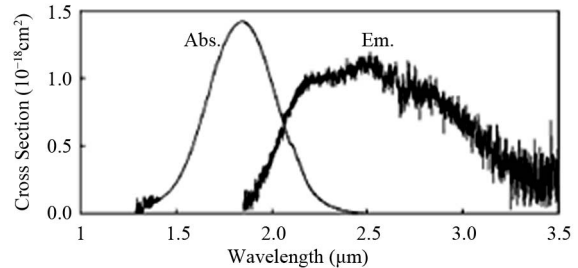


Figure 5. Absorption and emission of Cr²⁺:CdS at RT
图 5. Cr²⁺:CdS 晶体室温吸收和发射光谱

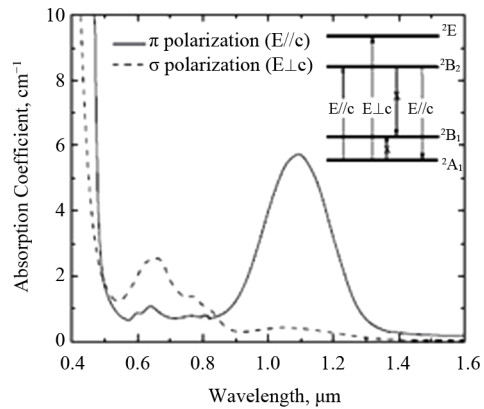


Figure 6. Polarization absorption of Cr⁵⁺:YVO₄
图 6. Cr⁵⁺:YVO₄ 的偏振吸收光谱

有一个吸收峰。研究表明它也有饱和吸收特性，因而也可以用来作具有实用价值的 Q 开关元件。Zolotovskaya^[22]等光纤激光器泵浦 Yb:YVO₄, Cr⁵⁺:YVO₄ 作调 Q 元件，获得激光脉冲输出功率 160 mW，重复频率 157 kHz，斜效率 18%。Cr⁵⁺:YVO₄ 晶体的重要意义在于它和 Nd:YVO₄ 具有相同介质，使用方便，有利于激光器的小型化。双掺 Cr⁵⁺, Nd³⁺:YVO₄ 晶体已经研制成功^[23]。张怀金等^[24]生长出双掺杂 Cr⁵⁺, Nd³⁺:GdVO₄ 晶体，并进行了自激活自调 Q 激光实验，获得最大脉冲能量 1.12 μJ，脉宽 230 ns，平均功率 265 mW。Gerner^[25]等研究了 Cr⁵⁺离子对 Er³⁺离子的敏化作用。他们在 2%Cr⁵⁺和 10%Er³⁺共掺杂的 YVO₄ 中发现 Cr⁵⁺ ²B₂→Er³⁺ ⁴I_{13/2} 的高效能量传输，确定了一种新型从近红外到可见光的上转换过程。

Cr 离子在晶体中的价态是值得重视的问题。Stepanova^[26]研究了 Cr:Bi₁₂GeO₂₀ 晶体发现在空气中生长的晶体无论是在氩气中退火还是紫外辐照，只发现了四配位的 Cr⁴⁺光谱，而未发现八面体配位的 Cr²⁺和 Cr³⁺以及四配位的 Cr⁵⁺。

7. 结论

Cr 离子掺杂的晶体在激光领域具有重要应用价值。因其生长条件不同，可以形成不同价态，产生了复杂多变的光谱特征，利用二价掺杂的 II-VI 族化合物可以在 2~5 μm 中红外波段产生激光，三价掺杂的氟化物和氧化物单晶是产生可见和近红外激光的优质材料。四价是 1 μm 附近产生激光的材料，并且是重要的饱和吸收体，被动调 Q 和锁模的重要元件。五价掺杂的晶体也正在显示出在激光技术领域的重要应用前景。

参考文献 (References)

- [1] Q. H. Yang, Z. J. Zeng, J. Xu, et al. Spectroscopic characteristics of Cr⁴⁺ in transparent polycrystalline Al₂O₃. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(8): 4166-4169.
- [2] 臧竞存. 新型晶体材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [3] J. C. Zang, S. H. Wu, Y. H. Liu, et al. Single crystal growth and laser action of chromium manganese codoped zinc tungstate. *Chinese Science Bulletin*, 39(20): 1755-1758.
- [4] D. Li, U. Demirbas, J. R. Birge, et al. Diode-pumped passively mode-locked GHz femtosecond Cr:LiSAF laser with kW peak power. *Optics Letters*, 2010, 35(9): 1446-1448.
- [5] C. S. Chen, Y. S. Zhang, J. W. Yu, et al. Experimental study on dual wavelength and pulse Q-switched frequency doubling on a

- tunable Cr:LiSAF laser. *Chinese Physics Letters*, 2009, 26(9): Article ID: 094206.
- [6] D. Umit, S. Michael and S. Bernd. Femtosecond Cr:LiSAF and Cr:LiCAF lasers pumped by tapered diode lasers. *Optics Express*, 2011, 19(21): 20444-20461.
- [7] H. Maestre, A. J. Torregrosa and J. A. Pereda. Dual-wavelength Cr³⁺:LiCaAlF₆ solid-state laser with tunable THz frequency difference. *IEEE Journal Of Quantum Electronics*, 2010, 46(11): 1681-1685.
- [8] A. Fuerbach, M. Jeanty, M. Y. Sharonov, et al. Direct diode-pumped laser operation of Cr³⁺-doped LiInGeO₄ crystals. *Optics Express*, 2007, 15(24): Article ID: 16097.
- [9] 臧竞存, 武少华, 刘燕行等. 共掺 Nd³⁺离子改善了 Cr³⁺:ZnWO₄ 的激光效率[J]. *中国激光*, 1994, 21(2): 721-723.
- [10] 庄鑫巍, 王加贤, 彭吉昌. Nd:YAG 调 Q 激光脉冲抽运的 Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄ 激光器的研究[J]. *红外与激光工程*, 2007, 36(2): 182-185.
- [11] 臧竞存, 刘燕行, 邹玉林. 铬酸盐激光晶体的探索[J]. *激光技术*, 2001, 25(1): 27-31.
- [12] M. Jeanty, V. Kartazaev, M. Sharonov, et al. Ultrafast laser pulses generated from the chromium-doped cunyite laser. *Optics Communications*, 2011, 284(5): 1339-1341.
- [13] 臧竞存, 隋宁波, 邹玉林, 刘燕行. Cr⁴⁺:YAG 晶体及调 Q 激光器研究进展[J]. *激光杂志*, 2005, 26(6): 4-6.
- [14] 王青圃, 张行愚, 李平等. 用 Cr⁴⁺:YAG 0.946 μm 激光被动调 Q 运转[J]. *光学学报*, 2002, 22(9): 1149.
- [15] X. Q. Yang, H. X. Wang, J. L. He, et al. A compact passively Q-switch intra-cavity frequency doubled Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG composite crystal green laser. *Laser Physics*, 2009, 19(10): 1964-1968.
- [16] S. H. Zhou, K. K. Lee and Y. C. Chen. Monolithic self-Q-switched Cr, Nd:YAG laser. *Optics Letters*, 1993, 18(2): 38-43.
- [17] Y. X. Shi, S. N. Wang, Q. N. Li, et al. Diode-pumped self-Q-switched Cr,Nd:YAG laser with 7-W average output power. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7(11): 1015-1017.
- [18] V. A. Akimov, M. P. Frolov, Y. V. Korostelin, et al. Cr²⁺:CdS crystal as a new material for room-temperature tunable mid-infrared lasing. *Physica Status Solidi C-Current Topics in Solid State Physics*, 2010, 7(6): 1688-1690.
- [19] I. S. Moskatev, W. Fedoro and S. B. Mirow. InP diode-pumped Cr:ZnS and Cr:ZnSe highly-efficient, widely-tunable mid-IR lasers. *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Energy*, 3 February 2010: 7578.
- [20] P. A. Berry, K. L. Schepler. High-power, widely-tunable Cr²⁺:ZnSe master oscillator power amplifier systems. *Optics Express*, 2010, 18(14): 15062.
- [21] J. E. Williams, V. V. Fedeorov, D. V. Martyskin, et al. Mid-IR laser oscillation in Cr²⁺:ZnSe planar waveguide. *Optics Express*, 2010, 18(25): 23999-26006.
- [22] S. A. Zolotovskiy, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, et al. Absorption saturation properties and laser Q-switch performance of Cr⁵⁺-doped YVO₄ crystal. *Applied Physics B*, 2007, 86(4): 667-671.
- [23] 张怀金, 于浩海, 王继扬等. Cr⁵⁺:RVO₄ 晶体、制备方法和激光被动调 Q 器件[P]. CN200710147092.6, 2008-5-28.
- [24] H. H. Yu, H. J. Zhang, Z. P. Wang, et al. Growth and passively self-Q-switched laser output of new Nd³⁺, Cr⁵⁺:GdVO₄ crystal. *Optics Express*, 2008, 16(5): 3320-3325.
- [25] P. Gerner, K. Kramer and H. U. Gudel. Broad-band Cr⁵⁺-sensitized Er³⁺ luminescence in YVO₄. *Journal of Luminescence*, 2003, 102-103: 112-118.
- [26] I. V. Stepanova, N. G. Gorashchenko, K. A. Subbotin, et al. Determination of the charge state of chromium in Cr:Bi₁₂GeO₂₀ single crystals by spectral luminescence methods. *Optics and Spectroscopy*, 2009, 107(3): 335-338.