

На правах рукописи

РЯБОЧКИНА ПОЛИНА АНАТОЛЬЕВНА

**ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ОКСИДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ
КРИСТАЛЛАХ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Саранск 2012

Работа выполнена на кафедре общей физики в ФГБОУ ВПО
«Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН
Хазанов Ефим Аркадьевич

доктор физико-математических наук
Семашко Вадим Владимирович

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Гаврищук Евгений Михайлович

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт общей физики
им. А.М. Прохорова РАН» (г. Москва)

Защита диссертации состоится «20» марта 2013 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан « » февраля 2013 г.

Отзывы направлять по адресу: 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук,
доцент



М.О. Марычев

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Соединения, активированные редкоземельными (РЗ) ионами, находят широкое применение в качестве сцинтилляторов, кристаллофосфоров, в медицинском материаловедении, в квантовой электронике. В квантовой электронике эти соединения используются в качестве активных сред твердотельных лазеров. На основе кристаллов, стекол и лазерной керамики, активированных РЗ-ионами, созданы твердотельные лазеры для практического применения, генерирующие излучение на разных частотах в оптическом диапазоне спектра.

К настоящему времени лазерная генерация получена на большом количестве активированных диэлектрических кристаллов. Однако поиск новых лазерных кристаллических материалов, активированных редкоземельными (РЗ) ионами, по-прежнему является актуальной задачей. Другой не менее актуальной задачей лазерной физики является дальнейшее исследование физических характеристик, в том числе спектрально-люминесцентных характеристик уже известных лазерных кристаллов, активированных РЗ-ионами. Лазерные характеристики диэлектрических кристаллов, активированных РЗ-ионами, зависят от спектрально-люминесцентных характеристик оптических переходов между энергетическими уровнями РЗ-ионов. Расширение знаний о характеристиках внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ оптических переходов РЗ-ионов и причинах, обеспечивающих различие этих характеристик в разных кристаллических матрицах, открывает новые возможности использования уже известных лазерных материалов для создания эффективных твердотельных лазеров.

Спектрально-люминесцентные характеристики примесного РЗ-иона в кристалле (положение энергетических уровней РЗ-иона, интенсивность линий в спектрах поглощения и люминесценции) зависят от особенностей кристаллического окружения примесного иона. Для их изучения применяют методы оптической спектроскопии, к которым относятся методы селективной лазерной спектроскопии и поляризованной люминесценции.

Кроме того, в ряде случаев особенности кристаллической структуры материалов, активированных примесными РЗ-ионами, можно выявить в результате анализа интегральных спектроскопических характеристик (сил осцилляторов $f-f$ переходов, параметров интенсивности) редкоземельного иона в данном кристалле.

Работы, посвященные выявлению связи между спектроскопическими интегральными характеристиками примесного РЗ-иона-активатора (силами осцилляторов $f-f$ переходов, параметрами интенсивности) и особенностями его локального окружения в различных соединениях с РЗ-ионами, известны ещё с 60-х годов прошлого столетия [1-5]. Известно, что отдельные переходы между энергетическими уровнями РЗ-ионов в различных соединениях (кристаллах, стеклах, растворах) наиболее чувствительны к окружению РЗ-иона и смене лигандов. Эти отдельные внутрицентровые $f-f$ переходы между мультиплетами редкоземельных ионов, удовлетворяют следующим условиям: 1) для них справедливы правила отбора $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$; 2) матричный элемент $\langle \psi J \| U^{(2)} \| \psi' J' \rangle$ для этих переходов отличен от нуля и значительно выше аналогичных значений для других переходов данного РЗ-иона. Такие переходы получили название сверхчувствительных, так как величина их интенсивности может значительным образом отличаться в различных соединениях. Известные к настоящему времени механизмы, объясняющие высокие значения интенсивностей этих переходов в различных соединениях, представлены в обзоре [5].

В заключение работы [2] Б. Джадд, который одним из первых дал определение сверхчувствительных переходов РЗ-ионов, отметил, что, несмотря на многообразие предложенных механизмов, вопрос о причине сверхчувствительности $f-f$ переходов в различных соединениях с РЗ-ионами остается открытым. По его мнению, новые результаты экспериментальных и теоретических исследований интенсивностей сверхчувствительных переходов РЗ-ионов могут способствовать однозначности в выявлении механизмов, обеспечивающих высокие значения интенсивностей этих переходов в соединениях с РЗ-ионами.

Анализ сверхчувствительных внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов различных РЗ-ионов показывает, что большинство из них играют важную роль при получении лазерной генерации в кристаллах, активированных РЗ-ионами, являясь при этом либо лазерными переходами, либо переходами, участвующими в процессе накачки при получении лазерной генерации. В качестве примера можно привести переходы ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} , которые удовлетворяют условиям сверхчувствительных переходов. На уровень 3H_4 ионов Tm^{3+} осуществляется оптическая накачка, а переход ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ этих ионов является лазерным переходом при получении двухмикронной генерации на кристаллах, стеклах и керамике, активированных ионами Tm^{3+} .

Определению интенсивностей оптических внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов-активаторов в лазерных кристаллах посвящено значительное количество оригинальных научных публикаций [6-10]. Однако систематический анализ интенсивностей внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов с целью выявления физических механизмов, обеспечивающих наиболее высокие значения интенсивностей сверхчувствительных переходов РЗ-ионов в различных классах лазерных кристаллов, в настоящее время не проводился. В то же время такой анализ целесообразен и актуален. С одной стороны, результаты этого анализа интересны с точки зрения фундаментальной науки. В комплексе с результатами, полученными при исследовании лазерных кристаллов другими методами (поляризованной люминесценции, ЭПР, КРС, РСА), они могут способствовать выявлению микроструктуры кристаллического поля в системе «РЗ-ион + лиганды» в лазерных кристаллах.

С другой стороны, результаты подобного анализа являются важными с практической точки зрения. Понимание механизма, обеспечивающего высокие значения интенсивностей сверхчувствительных $f-f$ переходов РЗ-ионов в активированных кристаллах, важно для моделирования лазерных материалов с заданными значениями интенсивностей сверхчувствительных переходов РЗ-ионов с целью создания на их основе эффективных твердотельных лазеров.

Число кристаллических материалов, на основе которых к настоящему времени получена лазерная генерация, а также потенциальных лазерных материалов весьма велико. В настоящей работе в качестве объектов исследования с целью выявления механизмов сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов были выбраны следующие классы оксидных лазерных кристаллов: гранаты, двойные вольфраматы (молибдаты) и ортованадаты. Ниже представлены аргументы для обоснования выбора объектов исследования:

1) к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по изучению кристаллической структуры данных материалов и центрального состава примесных РЗ-ионов-активаторов в этих кристаллах;

2) в каждом из соответствующих изоструктурных классов кристаллов (гранатов, вольфраматов (молибдатов) с шеелитовой (моноклинной) структурой, ортованадатов со структурой циркона) имеются кристаллы, различные по химическому составу, с одинаковой либо, наоборот, различной точечной симметрией оптических центров РЗ-ионов. На наш взгляд,

исследование интенсивностей внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов для таких кристаллов способствует однозначности в выявлении механизма сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов;

3) выбранные для исследования кристаллы, активированные РЗ-ионами, либо уже широко используются в лазерной физике, либо в перспективе представляют интерес для использования в качестве активных сред эффективных твердотельных лазеров в условиях полупроводниковой накачки в спектральных областях, которые в настоящее время активно осваиваются (например, в условиях лазерной полупроводниковой накачки в области 450 и 2000 нм). Ряд из них представляют интерес для получения перестраиваемой по частоте лазерной генерации, а также лазерной генерации в режиме модулированной добротности и синхронизации мод.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы являлось: выявление механизмов сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов на основе исследования интенсивностей сверхчувствительных $f-f$ переходов этих ионов в оксидных лазерных кристаллах (гранатов, двойных вольфраматов, молибдатов, ортованадатов) для моделирования кристаллических соединений с заданными значениями интенсивностей сверхчувствительных переходов РЗ-иона, используемых в качестве активных сред эффективных твердотельных лазеров.

Для достижения поставленной цели в данной работе решались следующие задачи:

1. Исследование и анализ спектроскопических характеристик (сил осцилляторов, параметров интенсивности, вероятностей внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов) редкоземельных ионов в неорганических соединениях: кристаллах со структурой граната, двойных вольфраматов, (молибдатов), ортованадатов, полуторных оксидах и лазерной керамике, активированных редкоземельными ионами (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}).

2. Рентгеноструктурное исследование кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных редкоземельными ионами (Er^{3+} , Ho^{3+}).

3. Выявление механизмов, обеспечивающих высокие значения сверхчувствительных внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в лазерных кристаллах гранатов, двойных вольфраматов (молибдатов), ортованадатов.

4. Исследование люминесцентных свойств кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных РЗ-ионами (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+}); кристаллов смешанных NaLaGd двойных вольфраматов (молибдатов), активированных ионами Tm^{3+} , с целью оценки потенциальной возможности их применения в качестве активных сред твердотельных лазеров с диодной накачкой.

5. Исследование генерационных характеристик твердотельных лазеров с диодной накачкой на кристаллах смешанных NaLaGd двойных вольфраматов (молибдатов), активированных ионами Tm^{3+} .

Научная новизна результатов, полученных в диссертации, заключается

в том, что в ней впервые:

1. Определены силы осцилляторов оптических внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната: $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$, $\text{Ca}_3(\text{TaGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}$, $(\text{GdY})_3(\text{Sc}_2\text{Al}_3)\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $(\text{GdCa})_3(\text{GaZr})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Gd}_3(\text{Sc}_2\text{Al}_3)\text{O}_{12}:\text{Er}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, лазерной керамике $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tm}$.

2. В рамках единого подхода выполнен анализ сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов и параметров интенсивности Ω_t ($t=2,4,6$) РЗ-ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}) в оксидных неорганических соединениях, активированных РЗ-ионами:

- а) кристаллах со структурой граната;
- б) кристаллах двойных вольфраматов и молибдатов;
- в) кристаллах ортованадатов;
- г) кристаллах и лазерной керамике полупрозрачных оксидов.

3. Установлено, что проявление сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната обусловлено электростатическим взаимодействием между лигандами и РЗ-ионами, занимающими кристаллографические позиции с точечной симметрией C_{2v} , C_2 , C_1 .

4. Показано, что РЗ-ион с характерным для него сверхчувствительным переходом можно использовать в качестве «спектроскопического зонда» для выявления искажений в ближайшем кристаллическом окружении РЗ-иона в кристаллах со структурой граната.

5. Исследованы спектроскопические характеристики (силы осцилляторов, параметры интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$)) кристаллов

смешанных двойных вольфраматов $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$, концентрационных рядов кристаллов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ и молибдатов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0\div 1$), активированных ионами Tm^{3+} , а также кристаллов $\text{NaY}_{0,31}\text{Gd}_{0,62}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$.

6. Из анализа низкотемпературных спектров поглощения кристаллов $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$, а также сравнительного анализа параметров интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$) данных кристаллов с аналогичными величинами в других оксидных кристаллах, для которых симметрия локального окружения РЗ-иона-активатора соответствует C_{2v} , C_2 , C_1 , сделан вывод о том, что причиной, обеспечивающей высокие значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов РЗ-ионов, а также параметра интенсивности Ω_2 в этих кристаллах, является наличие низкосимметричных оптических центров РЗ-ионов, обусловленных редукцией точечной симметрии S_4 кристаллографической позиции которую занимают эти ионы в кристаллах двойных вольфраматов со структурой шеелита.

7. Из результатов исследования температурных зависимостей сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ выявлено, что механизм взаимодействия электронов с фононами решетки, рассматриваемый в рамках адиабатического приближения, не является доминирующим механизмом, обеспечивающим снятие запрета на данные переходы в этих кристаллах.

8. Предложен механизм, обеспечивающий высокие значения сил осцилляторов РЗ-ионов в кристаллах ортованадатов (YVO_4 , GdVO_4), обусловленный динамическим взаимодействием электронов и ядер РЗ-ионов в данных кристаллах.

10. Из спектральных зависимостей сечений усиления для лазерных переходов ${}^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , ${}^3F_4\rightarrow{}^3H_6$ ионов Tm^{3+} , ${}^5I_7\rightarrow{}^5I_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$, $\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ и $\text{NaLa}_{0,31}\text{Gd}_{0,62}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}$ определены области возможной перестройки длины волны генерации в этих кристаллах.

11. Реализованы новые твердотельные перестраиваемые двухмикронные лазеры на переходе ${}^3F_4\rightarrow{}^3H_6$ ионов Tm^{3+} на кристаллах смешанного натрий-лантан-гадолиниевого вольфрамата ($\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$) и смешанного натрий-лантан-гадолиниевого молибдата ($\text{NaLa}_{0,31}\text{Gd}_{0,62}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}$) в условиях лазерной диодной накачки.

Научная и практическая значимость

Полученные в работе результаты по исследованию интенсивностей внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната, двойных вольфраматов (молибдатов), ортованадатов в комплексе с результатами исследований, полученных методами поляризованной люминесценции, ЭПР, РСА, могут быть положены в основу построения модели примесного центра РЗ-иона в кристаллической матрице.

В результате систематического исследования интенсивностей внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов в лазерных кристаллах гранатов, двойных вольфраматов (молибдатов) и ортованадатов выявлены механизмы сверхчувствительности f-f переходов РЗ-ионов в этих кристаллах, что позволит моделировать кристаллические среды, активированные РЗ-ионами, с заданными значениями интенсивностей сверхчувствительных внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов этих ионов для эффективных твердотельных лазеров с диодной накачкой.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы при создании твердотельных лазеров с диодной накачкой, генерирующих излучение в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, перестраиваемых по длине волны, а также для реализации на основе этих кристаллов лазерной генерации в режиме модулированной добротности и синхронизации мод.

На кристаллах $\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ и $\text{NaLa}_{0,31}\text{Gd}_{0,62}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}$ созданы двухмикронные перестраиваемые твердотельные лазеры с полупроводниковой лазерной накачкой.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Анализ сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов и параметров интенсивности Ω_t ($t=2,4,6$) РЗ-ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}) позволил выявить взаимосвязь между особенностями локального окружения РЗ-иона-активатора и его спектроскопическими характеристиками (силой осциллятора сверхчувствительного перехода и параметром интенсивности Ω_2) в оксидных неорганических соединениях, активированных РЗ-ионами:

- а) кристаллах со структурой граната;
- б) кристаллах двойных вольфраматов и молибдатов;
- в) кристаллах ортованадатов;
- г) кристаллах и лазерной керамике полуторных оксидов.

2. Доминирующий механизм сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната обусловлен электростатическим взаимодействием между лигандами и РЗ-ионами, занимающими кристаллографические позиции с точечной симметрией C_{2v} , C_2 , C_1 .

3. Редкоземельный ион с характерным для него сверхчувствительным внутрицентровым межмультиплетным $f-f$ переходом является «спектроскопическим зондом» для выявления искажений в ближайшем окружении редкоземельного иона в кристаллах со структурой граната.

4. Причиной проявления сверхчувствительных внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах двойных вольфраматов и молибдатов, активированных РЗ ионами, является наличие в этих кристаллах низкосимметричных оптических центров РЗ-ионов, обусловленных редукцией точечной симметрии S_4 , характерной для позиции РЗ-иона в кристаллической структуре шеелита.

5. Возможные области перестройки длины волны генерации в ближнем ИК-диапазоне спектра для твердотельных лазеров на кристаллах $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Er$, $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$, $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Ho$, $NaLa_{0,46}Gd_{0,46}(WO_4)_2:Tm$ и $NaLa_{0,31}Gd_{0,62}(MoO_4)_2:Tm$, определенные из соответствующих спектральных зависимостей сечений усиления для параметра относительной инверсной населенности $P=0,3$ составляют 1560-1680 нм, 1800-2100 нм, 2050-2200 нм, 1800-1970 нм, 1830-2000 нм, соответственно.

6. Двухмикронные твердотельные лазеры на кристаллах $NaLa_{0,46}Gd_{0,46}(WO_4)_2:Tm$ ($C_{Tm}=2,6$ ат. %) и $NaLa_{0,31}Gd_{0,62}(MoO_4)_2:Tm$ ($C_{Tm}=4,8$ ат. %), которые генерируют излучение со средней выходной мощностью 200 мВт и обеспечивают диапазоны перестройки длины волны лазерной генерации 1860-1940 нм и 1870-1950 нм.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются использованием современного научного оборудования, комплекса хорошо апробированных физических методов исследования, корректных теоретических представлений при анализе и интерпретации экспериментальных результатов.

Апробация работы

Результаты исследований, вошедших в данную работу, были представлены в виде докладов на следующих конференциях: 4-й, 5-й межрегиональных научных школах для студентов и аспирантов «Материалы нано-, микро и оптоэлектроники: физические свойства и применение» (Саранск. МГУ им. Н. П. Огарева, 2005, 2006); Международной конференции «Прикладная оптика» (Санкт-Петербург, 2004); 24-х научных чтениях им. академика Н.В. Белова (Н. Новгород, ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2005); 6-й и 7-й Всероссийских научных школах для студентов и аспирантов: «Материалы нано-, -микро, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2007, 2008); XII Conference on Laser Optics (С-Петербург, 2006); ICONO LAT 2007 (Minsk, 2007); International Conference «Photonics Europe» (Strasbourg, 2008); 11-й Международной конференции «Физика диэлектриков» (С.-Петербург, 2008); VII Международной конференции «Лазерная физика и оптические технологии» (Минск, 2008); XIV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2008); XIII International Conference «Laser Optics 2008» (St. Peterburg, 2008); XIX International School-Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals» (Береговое, Крым, 2009, участие в конференции поддержано грантом РФФИ № 09-02-08524-з); Международной конференции «Crystal materials-2010» (Харьков, 2010, участие в конференции поддержано грантом РФФИ №10-02-08210-з); ICONO LAT 2010 (Kazan, 2010); 9-й, 10-й Всероссийских конференциях с элементами молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2010); XIV Национальной конференции по росту кристаллов, IV Международной конференции «Кристаллофизика XXI века», посвященной памяти М. П. Шаскольской (Москва, 2010); CLEO/Europe-EQEC 2011 (Munich, 2011); XVII-й Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». (Краснодар, 2011); XV Международной молодежной научной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, 2011) (лекция для слушателей Школы); научном семинаре лаборатории лазерной спектроскопии Института физики Тартуского университета (Тарту, 2012); XVI Всероссийской молодежной научной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, 2012); 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики:

физические свойства и применение» (Саранск, 2012); VII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики» (С.-Петербург, 2012).

Личный вклад автора

Диссертация является обобщением многолетних исследований автора. Автор работы непосредственно определила цель и задачи исследования, активно участвовала в разработке экспериментальных методик, проведении экспериментов и обработке результатов. Автором выполнен анализ результатов и сформулированы выводы.

Исследования низкотемпературных спектров поглощения кристаллов $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ выполнены совместно с С.А. Климиным (Институт спектроскопии РАН, г. Троицк). Эксперименты по получению лазерной генерации на кристаллах $\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ и $\text{NaLa}_{0,31}\text{Gd}_{0,62}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}$ выполнены совместно с Н.Г. Захаровым и О.Л. Антиповым (ИПФ РАН, г. Н. Новгород). Вклад указанных соавторов во всех результатах экспериментальных исследований паритетен.

В процессе выполнения данной работы под научным руководством автора защищены три диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук:

1. Малов А.В. Спектрально-люминесцентные и структурные свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами Er^{3+} [Текст]: дисс. канд. физ.-мат.наук: 01.04.07: защищена 8.04.2009/А.В. Малов Н. Новгород, 2009.

2. Большиков Ф.А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов натрий-лантан (гадолиний) молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Tm [Текст]: дисс. канд. физ.-мат.наук: 01.04.07: защищена 24.03.2010/Ф.А. Большиков Н. Новгород, 2010.

3. Большакова Е.В. Особенности спектроскопических характеристик редкоземельных ионов (Nd, Er, Tm, Ho, Dy) в кристаллах со структурой граната: дис. канд. физ.-мат.наук: 01.04.05: защищена 21.12.2011/ Е.В. Большакова Саранск, 2011.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 43 научных работах, в том числе в 20 статьях в рецензируемых отечественных и зарубежных изданиях, 18 из которых опубликованы в изданиях, входящих в

перечень научных изданий ВАК, рекомендованных для публикации основных результатов диссертаций. Получен патент на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 365 страницах и состоит из введения, шести глав, заключения, библиографического списка, включающего 216 наименований, и двух приложений.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются цель и задачи исследования. Отмечена научная новизна и практическая значимость работы. Обоснована целесообразность выбора объектов и методов исследования, приводятся основные положения, выносимые на защиту, список научных публикаций по теме диссертации, указан личный вклад автора.

Первая глава является обзорной.

В параграфе **1.1.** определена роль методов оптической спектроскопии при исследованиях диэлектрических кристаллов, активированных РЗ-ионами, используемых в качестве активных сред твердотельных лазеров. Рассмотрена природа оптического спектра РЗ-иона в лазерных кристаллах. Описаны основные модели, используемые при рассмотрении влияния кристаллического поля на примесный РЗ ион: модель точечных зарядов и модель распределенного заряда. Отмечаются их достоинства и недостатки. Описаны возможные механизмы снятия запрета для электрических дипольных внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллических матрицах. Даны определения основных спектроскопических характеристик РЗ-ионов в кристаллах (интенсивности перехода, силы линии, силы осциллятора, вероятности перехода).

Отмечается существование внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов, интенсивности (силы осцилляторов) которых наиболее чувствительны к особенностям кристаллической структуры, лигандного окружения, строения молекул. Данные переходы получили название сверхчувствительных. Они удовлетворяют следующим правилам отбора: $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$. Для них матричный элемент $\langle \psi^J \| U^{(2)} \| \psi^J \rangle$ отличен от 0 и его величина выше аналогичных значений для других переходов соответствующего РЗ-иона.

В параграфе 1.2 представлены варианты объяснения сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов, предложенные к настоящему времени на основе теоретических и экспериментальных исследований интенсивностей этих переходов в различных соединениях. К ним относятся: 1) теория «неоднородного диэлектрика»; 2) объяснение на основе теории Джадда-Офельта; 3) вибранный механизм; 4) теория динамической поляризации лигандов, 5) влияние ковалентности.

В главе 2 дана характеристика объектов, методов исследования и методик определения спектроскопических характеристик редкоземельного иона в кристаллах.

В параграфе 2.1 охарактеризованы объекты исследования. Ниже перечислены кристаллы, являющиеся объектами исследования в настоящей работе.

1. Кристаллы со структурой граната, а именно: кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$, активированные ионами Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} ; $Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$, $Gd_3Ga_5O_{12}:Dy$, $(GdCa)_3(GaZr)_5O_{12}:Nd$, $Gd_3(ScAl)_5O_{12}:Nd$, $(GdY)_3(ScAl)_5O_{12}:Nd$, $Ca_3(GeGa)_5O_{12}:Nd$; кристаллы скандийсодержащих гранатов $Gd_{2.4}Er_{0.5}Sc_{1.8}Al_{3.3}O_{12}$, $Gd_{2.4}Er_{0.5}Sc_{1.9}Al_{3.2}O_{12}$, $Gd_{2.4}Er_{0.5}Sc_{2.0}Al_{3.1}O_{12}$; $Gd_3Ga_5O_{12}:Er$; кристаллы $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$, активированные ионами Er^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} ; $Ca_3(TaGa)_5O_{12}:Nd$. В качестве «тестового» кристалла при выполнении сравнительного анализа спектроскопических характеристик был выбран кристалл $Y_3Al_5O_{12}$ с соответствующими РЗ-ионами. Этот выбор обусловлен тем, что в большинстве случаев при малой концентрации примесного РЗ-иона-активатора в данных кристаллах симметрия локального окружения этого иона соответствует D_2 . Кроме того, сравнительный анализ результатов экспериментальных исследований, выполненных в одинаковых условиях, представляется наиболее корректным.

2. Кристаллы смешанных двойных вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита, активированные РЗ-ионами (Nd^{3+} , Tm^{3+}).

3. Кристаллы ортованадатов, в качестве представителя которых исследован кристалл $YVO_4:Nd$.

С целью подтверждения предложенного в работе механизма проявления сверхчувствительных внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов в исследованных оксидных лазерных кристаллах в работе также изучены спектроскопические характеристики кристаллов $YAlO_3:Nd$, $YAlO_3:Tm$, $KGd(WO_4)_2:Nd$ и лазерной керамики $Lu_2O_3:Tm$.

В параграфе также описаны способы получения исследуемых кристаллов и определения их элементного состава. Приведены значения концентрации РЗ-ионов-активаторов в соответствующих кристаллах.

В параграфе **2.2** описаны экспериментальные методики, используемые при решении задач настоящей работы.

В параграфе **2.3** дана характеристика основных методов и приведены расчетные формулы, использованные в диссертационном исследовании для определения спектроскопических характеристик РЗ-ионов в кристаллах. Приводится описание метода Джадда–Офельта, с использованием которого определены параметры интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$) РЗ-ионов и выполнена оценка вероятностей излучательных внутрицентровых межмультиплетных переходов РЗ-ионов в исследованных кристаллических соединениях. Определены условия применимости этого метода. Отмечаются особенности его применения при определении параметров интенсивности в анизотропных кристаллических средах и средах с разупорядоченной кристаллической структурой, активированных РЗ-ионами.

В главе 3 рассмотрены особенности структуры и представлены результаты исследования интенсивностей внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов редкоземельных ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+}) в оксидных лазерных кристаллах (гранатов, двойных вольфраматов (молибдатов), ортованадатов).

Параграф **3.1** посвящен исследованию спектроскопических характеристик (сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов, параметров интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$)) редкоземельных ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} и выявлению механизмов, обеспечивающих высокие значения интенсивностей сверхчувствительных переходов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната.

3.1.1. На основании литературных данных дана характеристика кристаллической структуры гранатов. Описаны типы структурных дефектов, которые могут возникать в кристаллах со структурой граната при введении в них примесных центров редкоземельных ионов. Отмечаются особенности структуры кристаллов кальций-ниобий-галлиевого ($\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$) и кальций-германий-галлиевого ($\text{Ca}_3(\text{GeGa})_5\text{O}_{12}$) гранатов. Указаны типы оптических центров ионов Eu^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{GeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ и $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$, выявленные при исследовании этих кристаллов методом поляризованной люминесценции [11,12].

3.1.2. Представлены результаты рентгеноструктурного анализа, выполненного в настоящей работе, для кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами Ho^{3+} , и кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната с различной концентрацией ионов Er^{3+} .

3.1.3. Приводятся результаты исследования и сравнительного анализа спектроскопических характеристик (сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов, параметров интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$)) РЗ-ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+}) в различных кристаллах со структурой граната. В процессе сравнительного анализа спектроскопических характеристик было выявлено, что силы осцилляторов сверхчувствительных переходов соответствующих РЗ-ионов и параметр интенсивности Ω_2 в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_3(\text{TaGa})_5\text{O}_{12}$ значительно выше аналогичных значений для соответствующих РЗ-ионов в кристаллах других гранатов.

В качестве примера на рис. 1 показаны спектры поглощения в единицах сечения для сверхчувствительного перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{TaGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$.

В табл. 1, 2 представлены значения параметров интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$) для кристаллов со структурой граната, активированных ионами Nd^{3+} и Er^{3+} соответственно.

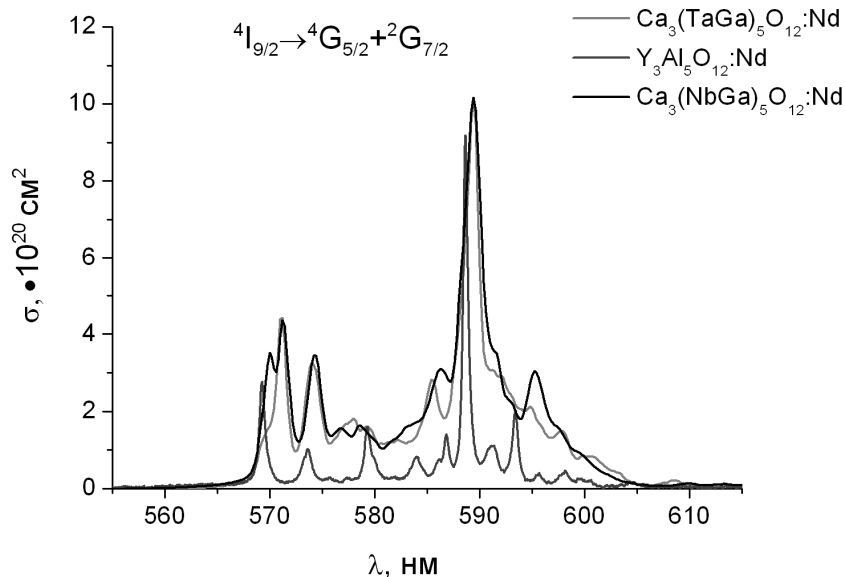


Рисунок 1. Спектры поперечных сечений поглощения для перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ для кристаллов $\text{Ca}_3(\text{TaGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $T=300 \text{ K}$

Таблица 1. Значения параметров интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$) для ионов Nd^{3+} в кристаллах со структурой граната

Кристалл	Точечная симметрия РЗ-иона	Параметры интенсивности Ω_t		
		$\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ [13]	D_2	0,37	2,29	5,97
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ [14]	D_2	0,2	2,7	5,0
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	D_2	0,47	3,11	4,88
$\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}$ [14]	D_2	0,23	2,87	4,78
$\text{Gd}_{2,57}\text{Y}_{0,26}\text{Nd}_{0,12}\text{Sc}_{2,05}\text{Al}_3\text{O}_{12}$	D_2	0,54	2,85	4,27
$\text{Gd}_{2,84}\text{Nd}_{0,06}\text{Sc}_{1,9}\text{Al}_{3,2}\text{O}_{12}$	D_2	0,63	3,28	4,78
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ [14]	D_2	0	3,3	3,7
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	D_2	0,02	2,39	3,14
$(\text{GdCa})_3(\text{ZrGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	D_2	0,20	3,44	3,50
$\text{Gd}_3(\text{GaSc})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ [15]	D_2	0,35	2,35	3,23
$\text{Ca}_3(\text{GeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	D_2, C_{2v}, C_2	0,87	3,55	3,98
$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	C_{2v}, C_2, C_1	5,26	4,09	3,58
$\text{Ca}_3(\text{TaGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	C_{2v}, C_2, C_1	4,88	3,72	2,68

Таблица 2. Значения параметров интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$) для ионов Er^{3+} в кристаллах со структурой граната.

Кристалл	Точечная симметрия РЗ-иона	Параметры интенсивности Ω_t		
		$\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ [16]	D_2	0,68	1,02	0,94
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ [17]	D_2	0,66±0,13	0,80±0,14	0,71±0,05
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ [18]	D_2	0,39	0,69	0,55
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ [13]	D_2	0,74	0,33	1,02
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$	D_2	0,47	0,58	0,60
$\text{Gd}_{2,4}\text{Er}_{0,5}\text{Sc}_{1,8}\text{Al}_{3,3}\text{O}_{12}$	D_2	0,90	0,71	0,64
$\text{Gd}_{2,4}\text{Er}_{0,5}\text{Sc}_{1,9}\text{Al}_{3,2}\text{O}_{12}$	D_2	0,90	0,73	0,66
$\text{Gd}_{2,4}\text{Er}_{0,5}\text{Sc}_{2,0}\text{Al}_{3,1}\text{O}_{12}$	D_2	1,08	0,81	0,79
$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ [19]	D_2	0,63	0,49	0,63
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ [20]	D_2	0,70	0,37	0,86

Продолжение таблицы 2

Кристалл	Точечная симметрия РЗ-иона	Параметры интенсивности Ω_t		
		$\Omega_2 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}} = 4.40 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$)	D_2	0,91	0,81	0,60
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ ($C_{\text{Er}} = 6.16 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$)	D_2	0,81	0,72	0,57
$\text{Y}_3(\text{ScGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ [21]	D_2	0,92	0,48	0,87
$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$	C_{2v}, C_2, C_1	3,29	0,92	0,73

3.1.4. Дается объяснение результатам исследования спектроскопических характеристик (сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов, параметров интенсивности Ω_t ($t=2,4,6$)) РЗ-ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+}) в кристаллах со структурой граната. Обсуждается доминирующий механизм, обеспечивающий высокие значения сверхчувствительных внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_3(\text{TaGa})_5\text{O}_{12}$ с соответствующими РЗ-ионами. Данный механизм обусловлен электростатическим взаимодействием лигандов и РЗ-ионов активаторов, занимающих в данных гранатах кристаллографические позиции с симметрией локального окружения C_{2v} , C_2 , C_1 .

В параграфе **3.2** представлены результаты исследования спектроскопических характеристик в кристаллах, в которых РЗ ионы занимают кристаллографические позиции с точечной симметрией C_2 и C_s .

3.2.1. Представлены известные из литературных данных результаты исследования спектроскопических характеристик монокристаллов Y_2O_3 , монокристаллов и лазерной керамики Sc_2O_3 с различными РЗ-ионами-активаторами, а также оригинальные результаты, полученные в настоящей работе при исследовании спектроскопических характеристик лазерной керамики $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tm}$. Кристаллы Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Lu_2O_3 имеют структуру биксбиита, для которой характерно наличие оптических центров РЗ-ионов с точечной симметрией C_2 . В ходе анализа литературных данных и в процессе собственных исследований выявлено, что для монокристаллов Y_2O_3 с РЗ-ионами, монокристаллов и керамики Sc_2O_3 , активированных РЗ-ионами, керамики $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ характерны высокие значения сил осцилляторов

соответствующих сверхчувствительных переходов РЗ-ионов, а также параметра интенсивности Ω_2 . Из табл. 3 видно, что параметры интенсивности для керамик $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Tm}$, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ имеют близкие значения по отношению к аналогичным значениям для соответствующих величин ионов Tm^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$.

Таблица 3. Параметры интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$) для кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, а также для кристаллов, активированных ионами Tm^{3+} , в которых присутствуют оптические центры ионов Tm^{3+} , с точечной симметрией C_2

Кристалл	Точечная симметрия РЗ-иона	Параметры интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$)		
		$\Omega_2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$	D_2	0,27	1,6	0,71
$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$	C_2, C_{2v}, C_1	2,02	1,71	0,89
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ [5]	C_2, C_{3i}	4,07±0,27	1,46±0,16	0,61±0,13
$\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ (керамика) [22]	C_2, C_{3i}	2,92	1,3	0,9
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ (керамика)	C_2, C_{3i}	2,61	1,70	0,31

3.2.2. Представлены результаты исследований интенсивностей внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов ионов Nd^{3+} и Tm^{3+} в кристаллах $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$ и $\text{YAlO}_3:\text{Tm}$, для которых точечная симметрия РЗ-иона-активатора соответствует C_s . Показано, что силы осцилляторов сверхчувствительных переходов ионов Nd^{3+} и Tm^{3+} с симметрией локального окружения C_s в этих кристаллах выше аналогичных величин в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, в которых группа точечной симметрии примесных оптических центров ионов Nd^{3+} и Tm^{3+} соответствует D_2 .

В параграфе **3.3** представлены результаты исследования спектроскопических характеристик кристаллов двойных вольфраматов (молибдатов), активированных РЗ-ионами, и обсуждаются причины высоких значений сил осцилляторов сверхчувствительных переходов РЗ-ионов в этих кристаллах.

3.3.1. Рассмотрены особенности кристаллической структуры кристаллов двойных вольфраматов (молибдатов). Обсуждается наличие двух

модификаций кристаллической структуры кристаллов двойных вольфраматов (молибдатов): структуры шеелита и моноклинной структуры.

Приведены результаты сравнительного анализа спектроскопических характеристик (сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов, параметров интенсивности РЗ-ионов) в кристаллах двойных вольфраматов (молибдатов) как со структурой шеелита, так и с моноклинной структурой, из которых следует, что силы осцилляторов сверхчувствительных переходов РЗ-ионов характеризуются высокими значениями как в кристаллах двойных вольфраматов (молибдатах) со структурой шеелита, так и в кристаллах двойных вольфраматов с моноклинной структурой.

3.3.2 Представлены результаты исследований спектроскопических характеристик (сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов, параметров интенсивности РЗ-ионов) в кристаллах $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$. Спектры поглощения этих кристаллов для π - и σ -поляризаций, обусловленные переходом ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} , зарегистрированные в интервале температур $4,5 \div 265$ К, показаны на рис. 2. Приведенные спектры свидетельствуют о том, что даже при $T=4,5$ К линии в спектре поглощения для перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ характеризуются значительной шириной (15 и 30 см^{-1} соответственно).

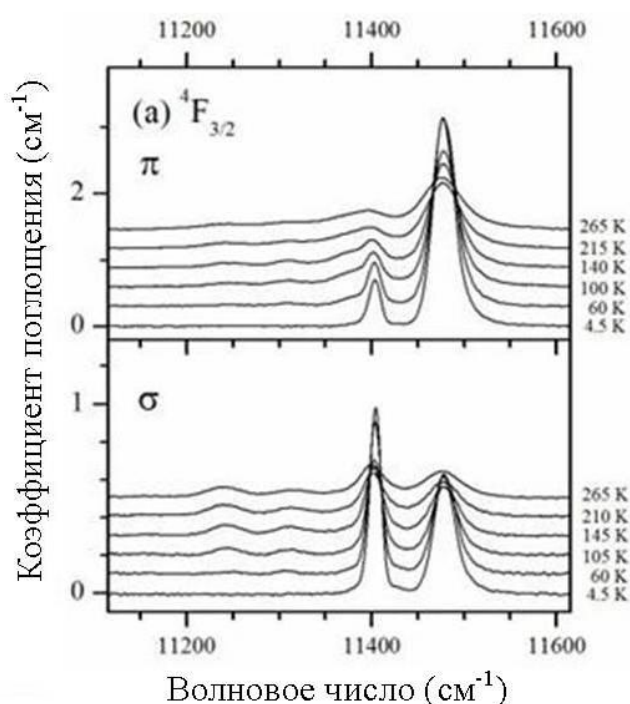


Рисунок 2. Спектры поглощения для перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$, $T=4,5-265$ К.

В кристаллах с тетрагональной пространственной группой $I\bar{4}$, представителем которых является кристалл $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$, точечная симметрия позиции, в которой располагаются РЗ-ионы, соответствует S_4 . Кристаллическое поле с симметрией S_4 расщепляет энергетические уровни РЗ-ионов с полуцелым значением J на крамерсовы дублеты: $\Gamma_{5,6}$ и $\Gamma_{7,8}$.

Правила отбора для электродипольных и магнитодипольных переходов, для локальной симметрии окружения РЗ-иона, соответствующей S_4 , приведены в табл. 3.

Таблица 3. Правила отбора для электродипольных и магнитодипольных переходов для точечной симметрии S_4

	$\Gamma_{5,6}$	$\Gamma_{7,8}$
$\Gamma_{5,6}$	$\sigma_{\text{ed}}, (\sigma, \pi)_{\text{md}}$	$(\sigma, \pi)_{\text{ed}}, \pi_{\text{md}}$
$\Gamma_{7,8}$	$(\sigma, \pi)_{\text{ed}}, \pi_{\text{md}}$	$\sigma_{\text{ed}}, (\sigma, \pi)_{\text{md}}$

Из табл. 3 видно, что кристаллическое поле с симметрией S_4 расщепляет основной мультиплет ${}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} на 5 крамерсовых дублетов ${}^4I_{9/2} \rightarrow 3\Gamma_{7,8} + 2\Gamma_{5,6}$, а возбужденный мультиплет ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} на два крамерсовых дублета ${}^4F_{3/2} \rightarrow \Gamma_{7,8} + \Gamma_{5,6}$. Электрические дипольные переходы $\Gamma_{7,8} \rightarrow \Gamma_{7,8}$ и $\Gamma_{5,6} \rightarrow \Gamma_{5,6}$ для ионов Nd^{3+} с симметрией S_4 являются запрещенными в π -поляризации. Переход из основного состояния ${}^4I_{9/2}$ на возбужденный мультиплет ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} является электрическим дипольным переходом. По правилам отбора вне зависимости от того, какое неприводимое представление $\Gamma_{7,8}$ или $\Gamma_{5,6}$ соответствует первому шарковскому подуровню с нулевой энергией, в спектрах поглощения для π -поляризации и σ -поляризации, обусловленных переходом ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} при $T=4,5$ К, должны наблюдаться одна и две полосы, соответственно. Однако в спектре поглощения для π -поляризации перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ при $T=4,5$ К присутствуют две полосы с максимумами 11404 см^{-1} и 11477 см^{-1} , соответственно.

Таким образом, анализ низкотемпературных спектров поглощения кристаллов $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ свидетельствует о том, что линии в этих спектрах не удовлетворяют правилам отбора для случая, если точечная симметрия примесных ионов Nd^{3+} соответствует S_4 . На основании данного факта, а также результатов сравнительного анализа сил осцилляторов сверхчувствительных переходов РЗ-ионов и параметров интенсивности Ω_t

($t=2, 4, 6$) в кристаллах двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита с аналогичными характеристиками РЗ-ионов в кристаллах двойных вольфраматов с моноклинной структурой, в которых точечная симметрия примесного центра РЗ-иона соответствует C_2 , сделано предположение о редукции точечной симметрии S_4 примесного центра РЗ-иона-активатора в кристаллах двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита и соответственно о существовании в них оптических центров РЗ-ионов с симметрией локального окружения C_2, C_1 .

Причинами, приводящими к редукции точечной симметрии примесного РЗ-иона в кристаллах двойных вольфраматов (молибдатов), являются: наличие двух неэквивалентных кристаллографических позиций, которые могут быть заняты РЗ ионом, а также случайный характер распределения катионов кристаллической решетки в окружении примесного РЗ-иона.

3.3.3. Представлены результаты исследования спектроскопических характеристик ионов Tm^{3+} в кристаллах смешанных двойных вольфраматов и молибдатов $NaLa_xGd_{1-x}(WO_4)_2$, $NaLa_xGd_{1-x}(MoO_4)_2$, где ($x=0\div 1$), активированных ионами Tm^{3+} , а также в кристаллах смешанных $NaY_{0,31}Gd_{0,61}(WO_4)_2:Tm$ двойных вольфраматов. Высокие значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ионов Tm^{3+} , а также параметра интенсивности Ω_2 в кристаллах смешанных двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита, обусловлены редукцией точечной симметрии S_4 ионов Tm^{3+} в этих кристаллах.

3.3.4. Описана кристаллическая структура и приведены известные из научных источников спектроскопические характеристики кристаллов ортованадатов ($YVO_4, GdVO_4$), активированных РЗ-ионами ($Nd^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Ho^{3+}$). Приводятся результаты собственных исследований сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов и параметров интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$) для кристаллов $YVO_4:Nd$. Предложен механизм, обеспечивающий высокие значения сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах ортованадатов, основанный на динамическом взаимодействии электронов и ядер РЗ-ионов в этих кристаллах.

В параграфе **3.4** приводятся основные выводы по результатам исследований, представленных в главе 3.

В главе 4 обсуждаются механизмы проявления сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в оксидных

лазерных кристаллах гранатов, двойных вольфраматов (молибдатов), ортованадатов.

В параграфе 4.1 для кристаллов со структурой граната, двойных вольфраматов и молибдатов, активированных РЗ-ионами, обосновывается механизм проявления сверхчувствительных переходов РЗ-ионов, обусловленный особенностями взаимодействия лигандов с РЗ-ионами, занимающими кристаллографические позиции с определенной точечной симметрией.

При исследовании кристаллов со структурой граната, активированных различными РЗ-ионами, нами выявлено, что высокие значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов РЗ-ионов в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната и кальций-тантал-галлиевого граната, по сравнению с аналогичными величинами в кристаллах иттрий-алюминиевого граната, обусловлены наличием в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$ с РЗ-ионами и $\text{Ca}_3(\text{TaGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ оптических центров ионов-активаторов с симметрией локального окружения C_{2v} , C_2 , C_1 .

Ярким подтверждением того, что особенности точечной симметрии РЗ-иона-активатора в кристалле влияют на величину силы осциллятора сверхчувствительного перехода и параметра интенсивности Ω_2 этого иона, являются результаты исследований спектроскопических характеристик ионов Nd^{3+} в кристалле кальций-германий-галлиевого граната [23], оставленные авторами этой работы без объяснения, а также результаты собственных исследований спектроскопических характеристик кристалла $\text{Ca}_3(\text{GeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$. Согласно результатам, приведенным в [23], параметр интенсивности Ω_2 в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{GeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ увеличивается в 7 раз при увеличении концентрации ионов Nd^{3+} от 0,015 до 2 ат.%. С учетом результатов работы [11], в которой при исследовании центрального состава ионов Eu^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{GeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ методом поляризованной люминесценции в них были обнаружены оптические центры ионов Eu^{3+} с симметрией D_2 , C_{2v} , C_2 , C_1 , данный факт можно объяснить следующим образом. В случае малых концентраций ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{GeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ преобладают оптические центры примесных ионов Nd^{3+} с точечной симметрией, соответствующей D_2 . При увеличении концентрации ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{GeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ увеличивается относительная доля ионов Nd^{3+} с точечной симметрией C_{2v} , C_2 , C_1 , в то время как относительная доля ионов Nd^{3+} с точечной симметрией D_2 уменьшается.

При исследовании кристаллов скандийсодержащих гранатов, а также кристаллов гадолиний-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} , нами выявлено, что сила осциллятора сверхчувствительного перехода ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ ионов Er^{3+} и параметр интенсивности Ω_2 в этих гранатах примерно в 1,5 раза выше аналогичной величины в кристаллах иттрий-алюминиевого граната. Данный факт объясняется тем, что вхождение ионов Er^{3+} в октаэдрические позиции этих кристаллов, а также ионов скандия в додекаэдрические позиции гадолиний-скандий-алюминиевого граната приводит к искажению координационного полиэдра вокруг оптического центра РЗ-иона в этих кристаллах, что и обеспечивает более высокие значения интенсивности сверхчувствительного перехода ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ иона Er^{3+} в данных кристаллах. Кроме того, искажение координационных полиэдров вокруг ионов Er^{3+} в кристаллах гадолиний-галлиевого граната с Er^{3+} может быть связано с образованием парных центров ионов Er^{3+} . То, что ионы Er^{3+} могут занимать октаэдрические позиции решетки кристаллов гранатов и образовывать парные центры из этих ионов активаторов, показано в работах авторов [24, 25].

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что для оптических центров примесных РЗ-ионов с точечной симметрией, обеспечивающей наличие в разложении потенциала кристаллического поля члена $A_{1p}Y_{1p}Z(1,2)$, который может смешивать состояния f^N - и $f^{N-1}nd$ -конфигураций при $t=1$, $\lambda=t+1=2$, $|J - J'| \leq \lambda = 2$, будут возникать переходы между состояниями примесного РЗ-иона с $|\Delta J| \leq 2$. Наличие в разложении потенциала кристаллического поля для точечной симметрии примесного оптического центра $C_s, C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}$ и C_{6v} отличного от нуля параметра A_{10} обеспечивает высокие значения параметра интенсивности Ω_2 в соединениях с РЗ-ионами. Для симметрии локального окружения D_2 , характерной для РЗ-иона, расположенного в неискаженной додекаэдрической позиции решетки граната, параметр кристаллического поля A_{10} равен 0. Это приводит к тому, что силы осцилляторов сверхчувствительных переходов РЗ-ионов и параметр интенсивности Ω_2 в кристаллах со структурой граната, в которых примесные центры ионов-активаторов преимущественно имеют симметрию локального окружения D_2 , характеризуются меньшими по величине значениями в ряду исследованных гранатов.

Таким образом, результаты исследования спектроскопических характеристик (сил осцилляторов сверхчувствительных переходов,

параметров интенсивности) в изоструктурных кристаллах гранатов, полученные в настоящей работе, позволяют предложить метод выявления степени искажения в ближайшем кристаллическом окружении РЗ-иона в этих кристаллах, основанный на использовании сверхчувствительного перехода РЗ-иона в качестве «спектроскопического зонда».

В параграфе 4.2 представлены результаты исследования температурных зависимостей сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных переходов ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$, $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$. Экспериментальные температурные зависимости сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных переходов ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ и $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ находятся в хорошем соответствии с аналогичными расчетными зависимостями, полученными с учетом того, что изменение сил осцилляторов при уменьшении температуры обусловлено изменением населенностей шарковских подуровней основного мультиплета $^4\text{I}_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в соответствии с законом распределения Больцмана.

Анализ температурных зависимостей сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных переходов ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ и $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$, а также кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ и $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ свидетельствует о том, что электрон-фононное взаимодействие, рассматриваемое в рамках адиабатического приближения, не является доминирующим механизмом проявления сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов в данных кристаллах.

На примере результатов исследования спектроскопических характеристик кристаллов $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_3(\text{TaGa})_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$ приводятся качественные рассуждения о том, что механизм, обусловленный ковалентностью связей, не является доминирующим механизмом проявления сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных f-f переходов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната.

Обсуждается механизм, предложенный для объяснения высоких значений сверхчувствительных f-f переходов РЗ-ионов в кристаллах ортованадатов с РЗ-ионами, обусловленный динамическим взаимодействием электронов и ядер РЗ-ионов в этих кристаллах.

В параграфе 4.3 приводятся основные выводы по результатам, представленным в главе 4.

В главе 5 представлены результаты исследования вероятностей излучательных переходов в кристаллах гранатов, вольфраматов и ортованадатов, активированных РЗ-ионами.

В параграфе **5.1** с использованием параметров интенсивности Ω_t ($t=2, 4, 6$) определены вероятности излучательных переходов с уровня ${}^4F_{3/2}$ на уровни 4F_J ионов Nd^{3+} в кристаллах $Gd_3Ga_5O_{12}:Nd$, $(GdY)_3(ScAl)_5O_{12}:Nd$, $Gd_3(ScAl)_5O_{12}:Nd$, $Ca_3(GeGa)_5O_{12}:Nd$, $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Nd$, $Ca_3(TaGa)_5O_{12}:Nd$. Найденные из этих значений величины τ_r с уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} хорошо соответствуют аналогичным значениям τ_{exp} , найденным из кривых затухания люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} .

Двумя независимыми способами – из люминесцентных измерений и с использованием метода Джадда–Офельта определены коэффициенты ветвления люминесценции для переходов с уровня ${}^4F_{3/2}$ на уровни 4F_J ионов Nd^{3+} в кристаллах $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Nd$, $Ca_3(TaGa)_5O_{12}:Nd$, $(GdY)_3(ScAl)_5O_{12}:Nd$. Полученные различными способами соответствующие значения коэффициентов ветвления люминесценции хорошо согласуются друг с другом. Показано, что коэффициент ветвления люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ на уровень ${}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах галлиевых гранатов выше аналогичного значения в кристаллах алюминиевых гранатов. Коэффициенты ветвления люминесценции для переходов с уровня ${}^4F_{3/2}$ на уровни ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ ионов Nd^{3+} выше в кристаллах алюминиевых гранатов по сравнению с кристаллами галлиевых гранатов.

В параграфе **5.2** определены вероятности ряда излучательных переходов РЗ-ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) в кристаллах со структурой граната. В процессе анализа вероятностей излучательных сверхчувствительных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната показано, что их значения в кристаллах $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$ значительно выше аналогичных величин в кристаллах других гранатов с соответствующими РЗ-ионами.

Установлено, что значение радиационного времени жизни верхнего лазерного уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} в кристаллах, в которых присутствуют оптические центры ионов-активаторов с симметрией локального окружения C_2 ($Y_2O_3:Tm$, $Sc_2O_3:Tm$, $Lu_2O_3:Tm$, $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Tm$), ниже аналогичной величины в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}:Tm$, что обусловлено высоким значением вероятности сверхчувствительного перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} .

В параграфе **5.3** представлены значения вероятностей излучательных переходов кристаллов концентрационных рядов $NaLa_xGd_{1-x}(WO_4)_2$,

$\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0\div 1$), активированных ионами Tm^{3+} . Полученные по методу Джадда–Офельта значения τ_f с уровня ${}^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} хорошо соответствуют значению τ_{exp} , полученному для соответствующих кристаллов из кинетик затухания люминесценции. Используя значения вероятностей излучательного перехода с уровня ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} и значения времени жизни данного уровня для кристаллов концентрационных рядов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0\div 1$), активированных ионами Tm^{3+} , определены значения квантового выхода люминесценции с уровня ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} .

В параграфе 5. приводятся основные выводы по результатам исследований, представленных в главе 5.

Глава 6 посвящена исследованию лазерных характеристик кристаллов со структурой граната, а также характеристик твердотельных лазеров с диодной накачкой на основе кристаллов $\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ и $\text{NaLa}_{0,31}\text{Gd}_{0,61}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}$.

В параграфе 6.1 с использованием формулы Фухтбауэра–Ладенбурга определены спектральные зависимости сечений люминесценции вынужденных переходов ${}^4\text{I}_{15/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} , ${}^3\text{F}_4\rightarrow{}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} , ${}^5\text{I}_7\rightarrow{}^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$, соответственно. С использованием полученных зависимостей и спектральных зависимостей сечений поглощения соответствующих переходов получены спектральные зависимости сечений усиления для лазерных переходов ${}^4\text{I}_{13/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} , ${}^3\text{F}_4\rightarrow{}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} , ${}^5\text{I}_7\rightarrow{}^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$ соответственно, из которых определены области возможной перестройки длины волны твердотельных лазеров на основе этих кристаллов.

В параграфе 6.2 получены спектральные зависимости сечения усиления лазерного перехода ${}^3\text{F}_4\rightarrow{}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} для кристаллов концентрационного ряда $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MO}_4)_2$ ($x=0\div 1$), активированных ионами Tm^{3+} , и определены области возможной перестройки длины волны твердотельных лазеров на их основе.

Ранее отмечалось, что сверхчувствительные переходы ${}^3\text{F}_4\rightarrow{}^3\text{H}_6$ и ${}^3\text{H}_6\rightarrow{}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} играют важную роль при получении двухмикронной лазерной генерации на кристаллах, активированных ионами Tm^{3+} . Переход ${}^3\text{F}_4\rightarrow{}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} является лазерным переходом при получении двухмикронной генерации, а на уровень ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} осуществляется накачка полупроводниковыми лазерными диодами с $\lambda\sim 800$ нм. В

соответствии с этим представлялось интересным выполнить генерационный эксперимент по получению двухмикронной генерации на кристаллах смешанных NaLaGd вольфраматов (молибдатов), активированных ионами Tm^{3+} , для которых характерны высокие значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ и ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} соответственно.

В параграфе 6.3 описаны результаты генерационного эксперимента по созданию двухмикронных перестраиваемых твердотельных лазеров с лазерной диодной накачкой на кристаллах $NaLa_{0,46}Gd_{0,46}(WO_4)_2:Tm$ ($C_{Tm}=2,6$ ат. %) и $NaLa_{0,31}Gd_{0,62}(MoO_4)_2:Tm$ ($C_{Tm}=4,8$ ат. %).

Представлены оптические схемы лазеров на основе кристаллов $NaLa_{0,46}Gd_{0,46}(WO_4)_2:Tm$ ($C_{Tm}=2,6$ ат. %) и $NaLa_{0,31}Gd_{0,62}(MoO_4)_2:Tm$ ($C_{Tm}=4,8$ ат. %) в условиях полупроводниковой лазерной накачки.

На кристаллах $NaLa_{0,46}Gd_{0,46}(WO_4)_2:Tm$ ($C_{Tm}=2,6$ ат. %) получено лазерное излучение π - и σ -поляризаций на длинах волн 1908 и 1918 нм при дифференциальной эффективности 34 и 30 % соответственно. Для данных кристаллов реализована перестраиваемая лазерная генерация в спектральном диапазоне 1860–1940 нм.

На кристаллах $NaLa_{0,31}Gd_{0,62}(MoO_4)_2:Tm$ ($C_{Tm}=4,8$ ат. %) получено лазерное излучение π - и σ -поляризаций на длинах волн 1910 нм и 1918 нм при дифференциальной эффективности 27 и 23 % соответственно. Достигнута перестройка длины волны генерации в диапазоне 1870–1950 нм $\Delta\lambda = 58$ нм для π - и 46 нм для σ -поляризаций соответственно.

Обсуждается влияние высоких значений сил осцилляторов сверхчувствительных внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов PЗ-ионов на характеристики твердотельных лазеров.

Заканчивается диссертационная работа заключением, в котором сформулированы основные её результаты, и списком цитируемой литературы.

Приложения 1, 2 содержат таблицы со значениями вероятностей ряда излучательных внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов PЗ-ионов для кристаллов гранатов и концентрационных рядов кристаллов смешанных NaLaGd двойных вольфраматов и молибдатов, активированных ионами Tm^{3+} .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Выполнен анализ сил осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов и параметров интенсивности Ω_t ($t=2,4,6$) РЗ-ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}) в оксидных неорганических соединениях, активированных РЗ-ионами: кристаллах со структурой граната; кристаллах двойных вольфраматов и молибдатов; кристаллах ортованадатов; кристаллах и лазерной керамике полупрозрачных оксидов, на основе которого выявлена связь между особенностями локального окружения РЗ-иона-активатора и его спектроскопическими характеристиками (силой осциллятора сверхчувствительного перехода и параметром интенсивности Ω_2) в этих соединениях.

2. Установлено, что доминирующим механизмом проявления сверхчувствительных внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах со структурой граната является электростатическое взаимодействие между лигандами и РЗ-ионом, занимающим кристаллографическую позицию с точечной симметрией C_{2v} , C_2 , C_1 .

3. Установлено, что редкоземельный ион с характерным сверхчувствительным переходом может быть использован в качестве «спектроскопического зонда» для выявления искажений в ближайшем кристаллическом окружении РЗ-иона в кристаллах со структурой граната.

4. Результаты исследования низкотемпературных спектров поглощения и температурных зависимостей сил осцилляторов ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ свидетельствуют о том, что взаимодействие с фононами решетки, рассматриваемое в рамках адиабатического приближения, не является доминирующим механизмом разрешения внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов РЗ-иона в данных кристаллах. Установлена причина проявления сверхчувствительных $f-f$ переходов РЗ-ионов в кристаллах двойных вольфраматов (молибдатов) с шеелитовой структурой, обусловленная редукцией точечной симметрии S_4 , характерной для позиции РЗ-иона в кристаллической структуре шеелита.

5. Исследованы силы осцилляторов внутрицентровых межмультиплетных $f-f$ переходов ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{YVO}_4:\text{Nd}$. Предложен механизм, объясняющий высокие значения силы осциллятора сверхчувствительного перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ ионов Nd^{3+} в этих кристаллах наличием в них низкосимметричных примесных центров Nd^{3+} , возникающих за счет динамического взаимодействия электронов и ядер этих ионов.

6. Проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , с целью оценки их потенциальной возможности для создания твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой в ближнем ИК-диапазоне спектра. Из спектральных зависимостей сечений усиления определены области возможной перестройки частоты лазерной генерации твердотельных лазеров на кристаллах $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Er}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ho}$, соответственно.

7. Комплексное исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов смешанных двойных вольфраматов с шеелитовой структурой $\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ и $\text{NaLa}_{0,31}\text{Gd}_{0,62}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}$ позволили создать на их основе двухмикронные твердотельные перестраиваемые по частоте лазеры с полупроводниковой лазерной накачкой. На примере исследования генерационных характеристик лазеров на этих кристаллах показано, что высокие значения сил осцилляторов лазерных сверхчувствительных переходов РЗ-ионов, а также переходов РЗ-ионов, на которые осуществляется накачка, существенно снижают требования лазеров к яркости источника накачки и потерям на длине волны генерации.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Judd B.R. Phys. Rev.- 1962. -Vol. 127; № 3 -P. 750–761.
2. Judd B.R. Lanthanide and actinide chemistry and spectroscopy. - 1980. - №7. -P. 267–274.
3. Krupke W. Phys. Rev. - 1966. -Vol.145; №1. -P. 325.
4. Judd B.R. J. Chem. Phys. - 1966. - Vol.44. - P. 839..
5. Peacock R. D. Structure and Bonding. -1975. -V. 22. -P. 83.
6. Brian M. Walsh, Gary W. Grew, Norman P. Barnes.- Journal of Physics and Chemistry of Solids.-2006. –Vol. 67.-P. 1567-1582.
7. Gheorghe G., Lupei A., Lupei V., Gheorghe L., Hau S.- J. of optoelectronics and advanced materials. - 2010. Vol. 12, № 4. - P. 818-820.
8. Cano-Torres J.M., Serrano M.D., Zaldo C. et al. - J. Opt. Soc. Am. B. - 2006. - Vol. 23, № 12. - P. 2494-2502.
9. W.J. Guo, Y.J. Chen, Y.F. Lin et al. - J. Appl. Phys. - 2008. - Vol. 103, № 9. - P. 093106.
10. Sato Y., Taira T. -IEEE J. of selected topics in Quant. Electron. - 2005. - Vol. 5, №3. - P. 613-620.

11. Воронько Ю.К., Еськов Н.А., Ершова Л.М. и др.- Оптика и спектроскопия. -1991. -Т.70; Вып.5. -С. 1038.
12. Воронько Ю.К., Еськов Н.А., Королев С.В. и др. Неорганические материалы. -1994. -Т.30. - С. 104.
13. Каминский А.А., Ли Л. -Спектроскопия кристаллов. - Л. Наука, 1978. С. 45.
14. Krupke W.F.- Optics Communications.- 1974. -Vol. 12; №2.
15. Krupke W.F., Shinn M.D., Marion J.E. et. al. -J. Opt. Soc. Amer. B. -1986. - Vol. 3; №1. -P. 102–104.
16. Georgescu S., Ionescu C., Voicu I., Zhekov V.I.. -Rev. roum. phys. -1985. - Vol. 30; №3. -P. 256–276.
17. Антипенко Б.М., Томашевич Ю.В. Оптика и спектроскопия. -1978. - Т.44; №2. -С. 272–275.
18. Boulanger P., Doulan J.L., Girard S. et. al.- Phys. Rev. B. -1999. -Vol.60; №16. -P. 11380.
19. Chamberlain J.R., Everitt A.C., Orton J.W.- J. Phys. -1968. -С. 157.
20. Sardar D.K., Bradley W.M., Perez J.J.. et. al. -J. Appl. Phys. - 2003. -Vol. 93; №5. -P. 2602.
21. Geller S., Williams H.J., Espinosa G.P., Sherwood R.C..- Bell System. Tech. J. -1964. -Vol.18. -P. 565.
22. Gheorghe C., Lupei A., Lupei V. et al. - Opt. Mat. -2011. -V.33; № 3. -P. 501-505.
23. Jaque D., Romero J.J., Ramos-Lara F. et al. - J. Appl. Phys. -2002. V91. -P. 1754.
24. Воронько Ю.К., Соболев А.А. -Тр. ФИАН СССР. -1977. -Т.98. -С.41–47.
25. Voronko Yu. K., Sobol A.A..- Phys. Status. Solidy (a). -1975. -Vol. 27; №2. -P. 657–663.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ю.К. Воронько, Н.А. Еськов, А.С. Подставкин, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Кристаллы кальций-ниобий-галлиевого и кальций-литий-ниобий-галлиевого гранатов как активные среды лазеров с диодной накачкой// Квантовая электроника. -2001. - Т. 31; № 6. -С. 531-533.
2. Yu.K. Voronko, A.A. Sobol, A.Ya Karasik, N.A. Eskov, P.A. Rabochkina, S.N. Ushakov. Calcium niobium gallium and calcium lithium

niobium gallium garnets doped with earth ions – effective laser media// Optical materials. -2002. -Vol. 20; № 20. -P. 197–209.

3. Ф.А. Большиков, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков. Моделирование процессов заселения энергетических уровней ионов Tm^{3+} в лазерных кристаллах иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами Tm^{3+} (ИАГ: Tm^{3+}), и кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами Tm^{3+} (КНГГ: Tm^{3+}), в условиях стационарной накачки на уровень 3H_4 // Опт. журн. -2006. -Т. 73; № 1. -С. 61–65.

4. А.В. Малов, К.Н. Нищев, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков. Спектроскопические свойства кристаллов со структурой граната, активированных ионами Er^{3+} // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Физика твердого тела. Выпуск 1(9). XXIV научные чтения имени академика Н.В. Белова. 19-20 декабря 2005 г. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ. -2006. -Вып. 1(9) -С. 209-217.

5. Ю.К. Воронько, А.В. Малов, К.Н. Нищев, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Параметры интенсивности для ионов Er в кристалле кальций-ниобий-галлиевого граната// Оптика и спектроскопия. -2007. -№ 5. -С. 788-793.

6. Ф.А. Большиков, А.В. Малов, К.Н. Нищев, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков. Модернизация установки для регистрации спектров поглощения и люминесценции в области 0.2-2 мкм// Приборы и техника эксперимента. - 2007. -№5. -С. 160-162.

7. Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, М.Н. Хромов. Спектроскопические свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами Tm // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. -2007. - №3. -С. 49-55.

8. И.А. Белова, Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько, А.В. Малов, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Интенсивность f-f переходов редкоземельных ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната// ФТТ. -2008. -Т.50; Вып. 9. -С. 1552-1558.

9. Y.K. Voronko, A.V.Malov, M.O. Marychev, P.A. Ryabochkina, A.A. Sobol, S.N. Ushakov, E.V. Chuprunov. The study of spectroscopic and luminescence properties of disordered laser crystals calcium niobium gallium garnet doped with Er^{3+} // Proceeding of SPIE. -2008. -Vol. 6998. -P. 69981B1-7.

10. А.В. Малов, М.О. Марычев, П.А. Рябочкина, Н.В. Сомов, С.Н. Ушаков, Е.В. Чупрунов. Спектроскопические и структурные свойства

кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Физика твердого тела. -2008. №6. -С. 46-51.

11. F.A. Bolschikov, M.N. Hromov, A.V. Popov, P.A. Ryabochkina, A.A. Sobol, S.N. Usakov, Yu. K. Voronko. Spectral and laser properties of Tm-doped calcium-niobium-gallium garnet// Proceeding of SPIE. -2007. -Vol. 6731.

12. Патент № 23736.29. Российская федерация. Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева» (RU). Устройство для управления шаговым двигателем монохроматора// Ф.А. Большиков, А.В. Малов, П.А. Рябочкина. Заявка № 2008118076. Опубл. 20.11.09. Бюл. №32.

13. F.A. Bolschikov, G.M. Kuz'micheva, D.A. Lis, Yu.M. Papin, A.V. Popov, V.B. Rybakov, P.A. Ryabochkina, V.G. Senin, V.A. Smirnov, K.A. Subbotin, Yu.K. Voronko, V.V. Voronov, E.V. Zharikov. Growth, refined structural and spectroscopic characteristics of Tm^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystals// Journal of Crystal Growth. -2009. -Vol. 311. -P. 4171-4178.

14. Ф.А. Большиков, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, В.Г. Сенин, К.А. Субботин. Рост, оптические и спектроскопические свойства кристаллов разупорядоченных шеелитоподобных молибдатов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0-1$), активированных ионами Tm^{3+} // Оптика и спектроскопия. -2010. -Т. 108; № 5. -С. 786-795.

15. Ф.А. Большиков, Е.В. Жариков, Н.Г. Захаров, Д.А. Лис, П.А. Рябочкина, К.А. Субботин, О.Л. Антипов. Двухмикронная лазерная генерация в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2$, активированных ионами Tm^{3+} // Квантовая электроника. -2010. -Т. 40; № 2. -С. 101-102.

16. Ф.А. Большиков, П.А. Рябочкина, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, Н.Г. Захаров, К.А. Субботин, О.Л. Антипов. Перестраиваемая квазинепрерывная двухмикронная лазерная генерация с диодной накачкой на кристаллах смешанных натрий-лантан-гадолиний молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Tm^{3+} // Квантовая электроника. -2010. -Т. 40; №. 10. -С. 847-851.

17. Е.В. Чупрунов, Н.В. Сомов, П.А. Рябочкина. Исследование локальной симметрии функции электронной плотности кристаллов структурного типа граната // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. Серия Физика твердого тела. -2009.-№5.-С. 38-41.

18. Е.В. Большакова, А.В. Малов, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, К.Н. Нищев. Интенсивности сверхчувствительных переходов в кристаллах гранатов, активированных ионами Er^{3+} // Оптика и спектроскопия. -2011. -Т. 110; № 6.-С. 944–950.
19. Polina A. Ryabochkina, Evgeniya V. Bolshakova, Alexander V. Malov, Sergey N. Ushakov, Konstantin N. Nishchev. Spectroscopic characteristics of the Nd^{3+} ions in garnet crystals// Journal of Luminescence. -2012.-Vol. 132; №1. -P. 240-243.
20. Polina A. Ryabochkina, Svetlana A. Antoshkina, Evgeniya V. Bolshakova, Mixael A. Ivanov, Vladimir V. Kochurihin, Alexander V. Malov, Sergey N. Ushakov, Nadejda V. Shchuchkina, Konstantin N. Nishchev. Hypersensitive transitions of Tm^{3+} , Ho^{3+} and Dy^{3+} rare-earth ions in garnet crystals// Journal of Luminescence. -2012.-Vol.132; № 8. -P. 1900-1905.
21. П.А. Рябочкина, С.А. Антошкина, Ф.А. Больщиков, Н.Г. Захаров, С.Н. Ушаков, С.А. Климин, Д.А. Лис, К.А. Субботин, Е.В. Жариков, О.Л. Антипов. Оптическая спектроскопия кристаллов смешанных NaLaGd двойных вольфраматов и молибдатов, активированных редкоземельными ионами (Nd^{3+} , Tm^{3+}) и твердотельные лазеры с диодной накачкой на кристаллах $\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ и $\text{NaLa}_{0,31}\text{Gd}_{0,62}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ // Ученые записки Казанского университета. Серия физико-математические науки.-2013.-Книга 1.
22. Малов А.В., Нищев К.Н., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н. Спектроскопическое исследование кристаллов со структурой граната, активированных ионами Er. «24 научные чтения им. академика Н.В. Белова» Тезисы докладов. Н.Новгород. ННГУ. 2005. -С. 121.
23. Малов А.В., Нищев К.Н., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н. Исследование спектроскопических свойств кристаллов со структурой граната, активированных ионами Er. // Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение: сб. тр. 4-й межрегион. молодежной научн. шк. Саранск, 5 – 7 окт. 2005 г. – Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та. - 2005. -С. 135.
24. Ф.А. Больщиков, Ю.К. Воронько, А.В. Малов, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Исследование спектроскопических свойств лазерных кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных TR^{3+} ионами. Междун. конф. «Лазеры. Измерения. Информация» Санкт-Петербург. Тезисы докладов конференции . 2006. -С. 98.

25. Ф.А. Большиков, А.В. Малов, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков. Автоматизация установки для регистрации спектров поглощения и люминесценции в области длин волн 0.2-2 мкм. Сб. тр. 5-й Всерос. научн. шк. для студентов и аспирантов. Саранск. МГУ. 2006. -С. 121.
26. Ю.К. Воронько, А.В. Малов, К.Н. Нищев, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Исследование спектроскопических свойств концентрационной серии кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} . // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 6-й межрегион. молодежной научн. шк. Саранск, 2 – 5 окт. 2007 г. – Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та. - 2007. -С. 97.
27. Большиков Ф.А., Малов А.В., Нищев К.Н., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н. Установка для проведения спектроскопических исследований в области длин волн 0.2-2 мкм// Вестник Мордовского университета. -2007. - №3. -С. 109-114.
28. Ю.К. Воронько, А.В. Малов, М.О. Марычев, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, Е.В. Чупрунов. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} . Материалы 11-ой международной конференции «Физика диэлектриков». Санкт-Петербург. 2008. -С. 25-27.
29. Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, К.А. Субботин. Кристаллы двойных молибдатов, активированных ионами Тm, как активные среды для лазеров двухмикронной области спектра// Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства применение : сб. тр. 7-й Всерос. молодеж. науч. шк., Саранск, 7 – 10 окт. 2008 г. – Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та. -2008. -С. 119-120.
30. Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, К.А. Субботин. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_y\text{Tm}_{1-x-y}(\text{MoO}_4)_2$ // VII Международная научная конференция «Лазерная физика оптические технологии», 17-19 июня 2008 г. [текст][сб. науч. тр. конф. в 3 томах]. – Минск: 2008. -Т. 3. -С. 363-367.
31. Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, К.А. Субботин. Спектроскопия кристаллов Na-содержащих молибдатов и вольфраматов La^{3+} и Gd^{3+} , активированных ионами Tm^{3+} // Труды XIV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 2008. -С. 62-66.

32. F.A. Bolscikov, E.V. Zharikov, N.G. Zakharov, D.A. Lis, K.A. Subbotin и др., Spectral and laser properties of $\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ and $\text{NaLa}_{0,46}\text{Gd}_{0,46}(\text{MO}_4)_2:\text{Tm}$ crystals// Program and Abstracts Book of International Conference «Crystal Materials 2010», May 31-June 3, 2010. Kharkov, 2010. - P.59.
33. Yu.K. Voronko, A.V. Malov, A.V. Popov, M.O. Marychev, P.A. Ryabochkina, N.V. Somov, S.N. Ushakov, E.V. Chuprunov. Spectral properties and processes of interaction of Er^{3+} in disordered laser crystals calcium niobium gallium garnet doped with Er^{3+} // Abstracts of XIX International School-Seminar «Spectroscopy of molecules and crystals», 20–27. сент. 2009. Beregovoe, 2009.- P.75-76.
34. П.А. Рябочкина. Интенсивности сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов в кристаллах со структурой граната// Материалы нано-, микро-и оптоэлектроники: физические свойства применение: Сб. тр. 7-й Всерос. научн. шк., Саранск, 7-10 окт. 2008. – Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та. 2008. -С. 107-116.
35. Сомов Н.В., Чупрунов Е.В., Рябочкина П.А. О симметричных особенностях кристаллов со структурой граната// Сборник тезисов РСЭН-2007, Москва, 12-17 ноября 2007 г. -С. 56.
36. Е.В. Аладышева, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов скандийсодержащих аллюминиевых гранатов, активированных редкоземельными ионами // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства применение: Сб. тр. 8-й Всерос. научн. шк., Саранск, 5-8 окт. 2009. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. -2009. -С. 93.
37. П.А. Рябочкина, А.В. Малов, Е.В. Большакова, Е.В. Чупрунов, Н.В. Сомов, С.Н. Ушаков// Структурные и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er. Тезисы докладов НКРК-2010. Москва, ИК РАН. 2010.-Т.1. -С. 298.
38. Е.В. Большакова, А.В.Малов, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, В.В. Кочурихин. Спектроскопические свойства кристаллов со структурой граната, активированных ионами Dy^{3+} // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сб. тр. 10-й Всерос. конф. с элементами науч. шк. для молодежи, Саранск, 4-7 окт.2011. – Саранск. Изд. МГУ им. Н.П. Огарева. -2011. -С. 78.
39. П.А. Рябочкина, А.В. Малов, Е.В. Большакова, С.А. Антошкина, Н.В. Щучкина, С.Н. Ушаков. Сверхчувствительные переходы ионов (Nd^{3+} ,

Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+}) в кристаллах со структурой граната// Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVII Всероссийской конференции. Краснодар, 18-24 сентября 2011г. Краснодар. -2011. -С.244-245.

40. П.А. Рябочкина, А.В. Малов, Е.В. Большакова, С.А. Антошкина, Н.В. Щучкина, С.Н. Ушаков. Сверхчувствительные переходы редкоземельных ионов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) в кристаллах со структурой граната// Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: сборник лекционных заметок. – Казань: Казан. Ун-т, -2011. -С. 95–102.

41. F. Bolschikov, N. Zakharov, P. Ryabochkina et al. Spectroscopic, Luminescent and Laser Properties of Tm^{3+} -doped Mixed NaLaGd Tungstates and Molybdates. CLEO/Europe-EQEC 2011. 22-26 May 2011. Munich. Germany, paper SA.P.25.

42. П.А. Рябочкина, С.А. Антошкина, Ф.А. Большиков, С.Н. Ушаков, С.А. Климин, Д.А. Лис, К.А. Субботин, Е.В. Жариков. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства смешанных NaLaGd двойных вольфраматов и молибдатов, активированных РЗ-ионами (Nd^{3+} , Tm^{3+}). Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. XVI Всероссийская молодежная научная школа. Сборник статей. – Казань: Казан. ун-т, 2012 - Выпуск 16. -С. 14-24.

43. П.А. Рябочкина. Интенсивности сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов в оксидных лазерных материалах. Сб. тр. 11-й Всероссийской конференции с элементами молодежной научной школы. Саранск. Изд. МГУ им. Н.П. Огарева. 2012. -С. 68.