

На правах рукописи

МАЛОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ
СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИЙ-НИОБИЙ-ГАЛЛИЕВОГО
ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Er^{3+}**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Н. Новгород 2009

Работа выполнена в Мордовском государственном университете
им. Н.П. Огарева

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент
Рябочкина Полина Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Курков Андрей Семенович
кандидат физико-математических наук
Онищенко Алла Михайловна

Ведущая организация: Институт прикладной физики РАН

Защита диссертации состоится «08» апреля 2009 г. 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 «04» марта 2009 г.

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

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор



А.И. Машин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Для успешного решения ряда практических задач необходимы лазерные источники, излучающие в ИК-области спектра на длинах волн вблизи 1,5 мкм и 3 мкм. Получение генерации в этой спектральной области возможно на переходах между энергетическими уровнями ионов Er^{3+} . Исследованию спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик кристаллов ИАГ:Er посвящено значительное количество работ отечественных и зарубежных авторов. В то же время в качестве активных сред для лазеров с диодной полупроводниковой накачкой наряду с кристаллами, активированными TR^{3+} ионами, характеризующимися упорядоченной кристаллической структурой, к которым относятся кристаллы ИАГ, используются кристаллы с разупорядоченной кристаллической структурой. Применение кристаллических сред с разупорядоченной кристаллической структурой, активированных TR^{3+} ионами, по сравнению с монокристаллами с регулярной кристаллической решеткой может обеспечить следующие преимущества для получения генерации в условиях диодной накачки: лучшее согласование неоднородно уширенных спектров поглощения TR^{3+} ионов в кристаллах с разупорядоченной кристаллической структурой со спектром излучения диода накачки; возможность получения перестраиваемой лазерной генерации в пределах неоднородно уширенной линии люминесценции, а также ультракоротких импульсов генерации в режиме синхронизации мод; кристаллы с разупорядоченной структурой имеют лучшие теплофизические и механические характеристики по сравнению с промышленными лазерными стеклами, спектры поглощения и люминесценции TR^{3+} ионов в которых также неоднородно уширены.

К кристаллам с разупорядоченной кристаллической структурой относятся кристаллы кальций-ниобий-галлиевого граната (КНГГ). Их характерной особенностью является более низкая (1430-1470⁰С) температура плавления по сравнению с кристаллами ИАГ, ГСАГ, ГСГГ. Это упрощает

процесс выращивания этих кристаллов и позволяет применять для их синтеза безиридиевую технологию

К настоящему времени имеется достаточно богатый экспериментальный материал по изучению спектрально-люминесцентных и генерационных свойств ионов Nd^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} в кристаллах КНГГ, однако отсутствуют результаты систематического исследования спектрально-люминесцентных и структурных свойств концентрационного ряда кристаллов КНГГ:Er.

Кристаллы КНГГ характеризуются разупорядоченной кристаллической структурой даже в отсутствие примесных ионов активаторов, и для них характерно гетеровалентное замещение ионов Ca^{2+} ионами Er^{3+} . Поэтому характер образования структурных дефектов в кристаллах КНГГ:Er в зависимости от концентрации примесных ионов Er^{3+} будет иным по сравнению с кристаллами гранатов (например, ИАГ:Er), в которых ионы Er^{3+} изовалентно замещают ионы, расположенные в додекаэдрических позициях кристаллической матрицы.

В связи с этим проведение исследований, направленных на выявление связи между спектрально-люминесцентными свойствами ионов Er^{3+} и структурными особенностями кристаллов КНГГ:Er в зависимости от концентрации ионов Er^{3+} , является актуальным. Выяснение структурных особенностей и установление связи физических характеристик с геометрическими закономерностями структуры этих кристаллов является важным условием для получения кристаллов оптимального состава с целью их возможного использования в качестве активных лазерных сред.

Кроме того, исследование оптических спектров кристаллов, содержащих ионы с достраиваемой электронной оболочкой, к которым относятся ионы Er^{3+} , наряду с важным прикладным значением в лазерной физике, представляет и самостоятельный научный интерес, например в физике твердого тела, кристаллографии, кристаллохимии. Анализ оптических спектров примесных центров в кристалле позволяет делать

заклучение о валентном состоянии, локальной симметрии и дефектности окружения данного центра в кристаллической матрице.

Целью диссертационной работы являлось исследование спектрально-люминесцентных свойств и структурных особенностей кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната (КНГГ), активированных ионами Er^{3+} с различной концентрацией этих ионов, необходимых для оптимизации состава данных кристаллов при использовании их в качестве активных сред твердотельных лазеров.

Для достижения поставленной цели в данной работе ставились и решались следующие задачи:

- исследование спектроскопических характеристик кристаллов КНГГ:Er, а именно: определение параметров интенсивности Ω_t ($t=2,4,6$) ионов Er^{3+} ; оценка вероятностей радиационных переходов между энергетическими уровнями ионов Er^{3+} и коэффициентов ветвления люминесценции β_{JL} для этих кристаллов; определение значения радиационного времени жизни с уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$ и квантового выхода люминесценции с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} в КНГГ:Er, проведение сравнительного анализа спектроскопических характеристик этих кристаллов с аналогичными характеристиками для кристаллов других гранатов и ряда оксидных материалов, исследование спектроскопических характеристик кристаллов КНГГ:Er³⁺ с различной концентрацией ионов Er^{3+} при $T=9\text{K}$, 77K , 150K и 300K ;
- проведение рентгеноструктурного исследования кристаллов КНГГ :Er³⁺ с различной концентрацией ионов Er^{3+} при $T=100\text{K}$;
- исследование люминесцентных свойств кристаллов КНГГ:Er;
- исследование спектральной зависимости сечения усиления для предполагаемого лазерного перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ: Er³⁺.

Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые были исследованы спектроскопические характеристики кристаллов КНГГ:Er с различной концентрацией ионов Er^{3+} и сделана оценка их возможного применения в качестве активных лазерных сред.

Установлено, что увеличение значения сил осцилляторов для сверхчувствительных переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} , ${}^4G_{5/2} + {}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} , ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} , а также увеличение параметра интенсивности Ω_2 в кристаллах КНГГ:Er, КНГГ:Nd, КНГГ:Tm по сравнению с аналогичными величинами в кристаллах других гранатов с соответствующими активаторами обусловлено тем, что в кристаллах КНГГ доминирующими являются оптические центры TR^{3+} ионов с симметрией локального окружения ниже D_2 .

Впервые проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов КНГГ:Er с различной концентрацией ионов Er^{3+} при $T=100$ К.

Получены спектральные зависимости сечения усиления для лазерного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ: Er при значениях параметра относительной инверсной населенности $P=0.1, 0.2, 0.3$.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой, генерирующих в ближней ИК-области (около 1,5 мкм и 3 мкм), перестраиваемых по длине волны, а также для реализации на основе этих кристаллов генерации в режиме синхронизации мод.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- 1) связь сил осцилляторов сверхчувствительных переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} , ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^4G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} , ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ионов Tm^{3+} и параметров интенсивности Ω_2 кристаллов КНГГ:Er, КНГГ:Nd, КНГГ:Tm с симметрией локального окружения ионов Er^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} в этих кристаллах;
- 2) значения вероятностей излучательных переходов между энергетическими уровнями ионов Er^{3+} , коэффициентов ветвления

люминесценции и квантового выхода люминесценции с уровня ${}^4I_{11/2}$ для кристаллов КНГГ:Er;

- 3) результаты рентгеноструктурного анализа кристаллов КНГГ:Er с различной концентрацией ионов Er^{3+} при $T=100K$;
- 4) спектральная зависимость сечения усиления для предполагаемого лазерного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ:Er, для значений параметра относительной инверсной населенности $P=0.1, 0.2, 0.3$, полученная из спектральных зависимостей сечений поглощения и люминесценции переходов ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$.

Апробация работы и публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ. Из них 7 статей, в том числе 5 - в ведущих отечественных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, статья в сборнике Proceeding of SPIE, 6 тезисов докладов на международных, общероссийских и региональных конференциях. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ проекта 07-02-00055а).

Результаты были представлены в виде докладов на следующих конференциях:

1. Межрегиональная научная школа для студентов и аспирантов “Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение” (Саранск, Россия 2005 г);
2. XIV научные чтения имени академика Н.В. Белова. (Н.Новгород, Россия, 2005 г.);
3. XII Conference on Laser Optics (St. Peterburg, Russia, 2006).
4. Всероссийская научная школа для студентов и аспирантов “Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение” (Саранск, Россия 2007 г);

5. Photonics Europe, Solid State Lasers and Amplifiers (Strasbourg, France, 2008);
6. Международная конференция “Оптика диэлектриков 2008” (С-Петербург, Россия, 2008).

Личный вклад. Основные результаты работы получены автором лично. А именно: модернизация установки для реализации методик спектрально-люминесцентных исследований, проведение спектрально-люминесцентных исследований кристаллов со структурой граната, активированных TR^{3+} ионами, обработка экспериментальных данных, интерпретация результатов исследований и формулировке выводов.

Кристаллы, исследованные в работе, были предоставлены Еськовым Н.А.

Всем соавторам работ, опубликованных по теме диссертации, автор выражает глубокую признательность и благодарность. Автор искренне благодарен всем, оказавшим помощь при выполнении исследований и обсуждении результатов, в особенности научному руководителю к.ф.-м.н., доц. Рябочкиной П.А., к.ф.-м.н., доц. Нищеву К.Н., д.ф.-м.н., проф. Чупрунову Е.В., асс. Сомову Н.В., в.н.с. к.ф.-м.н. Ушакову С.Н., д.ф.-м.н., проф. Воронько Ю.К., к.ф.-м.н., доц. Марычеву М.О., к.ф.-м.н., доц. Горшкову О.Н..

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 128 страниц, включая 28 рисунков, 20 таблиц и библиографию, содержащую 109 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы тема, ее актуальность, сформулированы цели и задачи диссертации, научная новизна и практическая значимость работы, представлена структура диссертации.

Первая глава является обзорной. В 1 параграфе этой главы представлены сущность метода Джадда-Офельта и расчетные формулы для

определения спектроскопических характеристик TR^{3+} ионов в кристаллических матрицах. Проанализированы работы, в которых на основании сравнительного анализа сил осцилляторов f-f переходов и значений параметров интенсивности TR^{3+} ионов в различных матрицах, установлена связь спектроскопических характеристик примесного центра со структурными особенностями матрицы. В параграфе 2 содержатся сведения о кристаллографической структуре кристаллов гранатов, отмечаются особенности кристаллографической структуры кристаллов ИАГ и КНГГ. В 3 параграфе представлены известные из научных источников результаты спектрально-люминесцентных и генерационных исследований кристаллов гранатов, активированных ионами Er^{3+} .

Во второй главе описаны технологии получения исследованных образцов и способы определения концентраций активаторных центров в данных кристаллах. Приводится описание методик спектрально-люминесцентных, кинетических и рентгеноструктурных исследований. Отмечено что при непосредственном участии автора работы для реализации методик спектрально-люминесцентных исследований кристаллов гранатов (ИАГ и КНГГ), активированных TR^{3+} ионами, была осуществлена модернизация установки на базе монохроматора МДР-23. В ходе модернизации получена возможность автоматической регистрации спектров поглощения и люминесценции.

В третьей главе представлены результаты исследования спектроскопических характеристик кристаллов ИАГ:Er, КНГГ:Er, КНГГ:Nd и КНГГ:Tm. Приводятся результаты исследования спектроскопических характеристик ионов Er^{3+} при $T=9, 77, 150, 300K$ и прецизионного рентгеноструктурного анализа кристаллов КНГГ:Er с различной концентрацией ионов Er^{3+} .

В пункте 1 параграфа 1 приводятся результаты исследования спектроскопических характеристик кристаллов ИАГ:Er, КНГГ:Er, КНГГ:Nd, КНГГ:Tm при $T = 300 K$. При исследовании спектроскопических

характеристик кристаллов КНГГ:Er, КНГГ:Nd, КНГГ:Tm установлено, что для переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} , ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} в КНГГ значения сил осцилляторов существенно выше аналогичных значений в кристаллах ИАГ и других гранатов с теми же активаторами. Переходы ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} , ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} , ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} являются сверхчувствительными, так как удовлетворяют правилам отбора $\Delta L, \Delta J \leq 2$; значение матричного элемента U_2 для этих переходов отлично от нуля и $(U_2)^2$ достаточно велико по сравнению с $(U_4)^2$ и $(U_6)^2$. По теории Джадда-Офельта силы осцилляторов вынужденных электрических дипольных переходов могут быть представлены в виде суммы произведений параметров интенсивности Ω_t , ($t=2,4,6$), зависящих от окружения на квадраты матричных элементов U_t , мало изменяющихся с окружением. В работе были определены параметры интенсивности Ω_t ($t=2,4,6$) для ионов Er^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах КНГГ. Выполнен сравнительный анализ данных параметров интенсивности Ω_t с параметрами интенсивности для тех же активаторов в кристаллах других гранатов и некоторых других кристаллах (соответствующие значения параметров интенсивности взяты из научных источников). Установлено, что для ионов Er^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах КНГГ наблюдается тенденция увеличения параметра интенсивности Ω_2 по сравнению с аналогичным параметром в кристаллах других гранатов. Основываясь на анализе механизмов, обеспечивающих увеличение сил осцилляторов сверхчувствительных переходов, и параметра интенсивности Ω_2 TR^{3+} ионов, сделан вывод о том, что в кристаллах КНГГ доминирующими оптическими центрами являются TR^{3+} ионы с симметрией окружения ниже D_2 .

В пункте 2 представлены результаты исследований спектров поглощения и параметров интенсивности кристаллов КНГГ:Er с различными значениями концентрации ионов Er^{3+} ($c_{Er}=0.9, 6, 11, 12, 18, 39$ ат.%). Из анализа оптических спектров поглощения кристаллов КНГГ:Er в интервале концентраций Er^{3+} от 1 ат.% до 39 ат.% при различных температурах ($T=9K$,

77К, 150К, 300К) установлено, что при увеличении концентрации ионов Er^{3+} происходит изменение контура и перераспределение интенсивностей спектральных линий. При этом интегральная интенсивность линий для сверхчувствительного перехода ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ в спектре поглощения кристаллов КНГГ:Er уменьшается с увеличением концентрации. Для других переходов ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ:Er также происходит перераспределение интенсивностей линий в спектре поглощения, однако интегральная интенсивность линий в спектрах поглощения не изменяется в пределах погрешности измерений. Для кристаллов концентрационного ряда КНГГ:Er выявлена тенденция уменьшения значений силы осциллятора для сверхчувствительного перехода ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ и параметра интенсивности Ω_2 по мере увеличения концентрации ионов Er^{3+} . Сделано предположение следующего характера: увеличение концентрации ионов Er^{3+} приводит к возрастанию вероятности того, что соседние додекаэдрические позиции элементарной ячейки кристалла КНГГ будут заняты ионами Er^{3+} . Это в свою очередь может приводить к частичному упорядочению распределения ионов Nb^{5+} и Ga^{3+} в ближайших октаэдрических и тетраэдрических позициях. В соответствии с этим, степень асимметрии кристаллического поля локальной позиции Er^{3+} в таком парном центре может быть меньше, по сравнению с другими оптическими центрами Er^{3+} в данном кристалле.

В параграфе 2 главы 3 приводятся результаты рентгеноструктурного исследования кристаллов концентрационного ряда КНГГ:Er при $T=100\text{K}$. В ходе РСА были уточнены структурные формулы кристаллов КНГГ без активаторной примеси, а также кристаллов КНГГ:Er с концентрациями Er: 0.9, 6, 11, 18, 39 ат.%. Установлено, что для кристаллов КНГГ с увеличением концентрации ионов Er^{3+} характерно монотонное уменьшение параметра элементарной ячейки от 12.480 \AA (не активированный кристалл) до 12.343 \AA ($c_{\text{Er}}=39 \text{ ат.}\%$). Для образцов кристаллов с концентрацией Er^{3+} выше 12 ат.% наблюдается уменьшение коэффициента экстинкции, который характеризует степень структурного совершенства кристалла в целом. Это означает, что

степень структурного совершенства кристаллов КНГГ:Er уменьшается при увеличении процентного содержания Er^{3+} . Полученные данные были подтверждены съемкой топограмм от образцов кристаллов с таким же составом.

В параграфе 3 представлены результаты исследования температурных зависимостей сил осцилляторов $f(T)$ для переходов ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ:Er. Следует заметить, что характер температурной зависимости $f(T)$ для сверхчувствительного перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} несколько отличается от аналогичных зависимостей для других f-f переходов ионов Er^{3+} . Для данного перехода при изменении температуры от 9 до 300К сила осциллятора увеличивается в 1.4 раза. В то же время для переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} силы осцилляторов не зависят от температуры в пределах погрешности измерений. Для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ характерно незначительное уменьшение силы осциллятора при увеличении температуры, что согласуется с результатами исследований температурной зависимости силы осциллятора для данного перехода в кристаллах ИАГ:Er [1].

В параграфе 4 приводятся значения вероятностей излучательных переходов для ряда энергетических уровней ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ:Er ($c_{Er}=6$ ат.%), вычисленные в соответствии с теорией Джадда-Офельта. Среднее радиационное время жизни уровня ионов Er^{3+} с уровня ${}^4I_{13/2}$, оцененное по методу Джадда-Офельта, равно 4.7 мс, что удовлетворительно согласуется с временем жизни, измеренным экспериментально для кристаллов КНГГ:Er ($c_{Er}=0.9$ мс), которое оказалось равным 5.0 мс.

Используя значение времени жизни ионов Er^{3+} на уровне ${}^4I_{11/2}$ ($\tau_{\text{экср.}}=626$ мкс), определенное экспериментально для кристалла КНГГ:Er ($c_{Er}=0.9$ ат.%) и значение вероятности радиационного перехода с уровня ${}^4I_{11/2}$ ($A=221$ с⁻¹), мы установили, что в кристаллах КНГГ:Er около 86 % энергии возбуждения с уровня ${}^4I_{11/2}$ безызлучательно переходит на уровень ${}^4I_{13/2}$. Аналогичный результат был получен для кристаллов ИГГ:Er [2]. Для кристаллов ГГГ:Er с

уровня ${}^4I_{11/2}$ на уровень ${}^4I_{13/2}$ безызлучательно переходит 88 % энергии возбуждения [2]. В то же время в кристаллах ИАГ:Er с уровня ${}^4I_{11/2}$ на уровень ${}^4I_{13/2}$ безызлучательно переходит около 99% энергии возбуждения [2]. Полученный результат объясняется уменьшением вероятности многофононных безызлучательных переходов, обусловленным увеличением массы соответствующих ионов, замещающих алюминий ($m_{Al}=27$, $m_{Ga}=70$). Замена Al^{3+} на Ga^{3+} в гранатах приводит к заметному уменьшению частот рамановских колебаний [3], в том числе и полносимметричных, которые, как показано в [4], являются наиболее активными при безызлучательных переходах в гранате.

В четвертой главе представлены результаты исследований люминесцентных свойств кристаллов КНГГ:Er.

В 1 параграфе главы приводятся спектры люминесценции кристаллов КНГГ:Er ($c_{Er}=6$ ат.%) при $T=300K$, обусловленные переходами ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, полученные при возбуждении уровня ${}^2H_{11/2}$ ($\lambda_{возб.}=532$ нм). В спектрах люминесценции, обусловленной переходами ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, для кристалла КНГГ:Er с концентрацией ионов Er^{3+} 39 ат% происходит изменение контура и перераспределение интенсивностей линий по отношению к спектрам люминесценции, обусловленной этими переходами в кристаллах КНГГ:Er с концентрацией 6 и 12 ат.% соответственно. Так как люминесценция в области 830-880 нм соответствует переходу с уровня ${}^4S_{3/2}$ на первое возбужденное состояние ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} , а сила осциллятора для перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ мала по сравнению со значениями сил осцилляторов для других переходов ионов Er^{3+} , то можно считать, что эти переходы практически не реабсорбированы. На основании этого сделано предположение о том, что изменения в данных спектрах люминесценции обусловлены изменением локального окружения ионов Er^{3+} , что согласуется с результатами исследования спектроскопических характеристик этих кристаллов.

Во 2 параграфе представлены зависимости сечения усиления от длины волны $\sigma_g(\lambda)$ для лазерного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в кристаллах КНГГ:Er ($c_{Er}=6$ ат.%) для значений параметра относительной инверсной населенности P , равного 0,1; 0,2; 0,3, полученные из спектров поглощения и люминесценции, построенных в единицах сечений переходов ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$. Из сравнения спектральных зависимостей сечений усиления перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ для кристаллов КНГГ:Er и ГСАГ:Er следует, что для кристаллов КНГГ:Er положительное усиление для значения параметра инверсной населенности $P=0,3$, соответствует более коротковолновой области (1,55 – 1,67 мкм) по сравнению с кристаллами ГСАГ:Er (1,63 – 1,68 мкм).

В заключении сформулированы основные выводы по результатам проведенных исследований.

В приложении 1 приведены характеристики электронного устройства и описание программного обеспечения, созданных для модернизации установки на базе монохроматора МДР-23, которая заключалась в автоматизации процессов регистрации спектров поглощения и люминесценции.

В приложении 2 приводятся таблицы, содержащие координаты атомов, заселенность позиций, эквивалентные и анизотропные тепловые параметры (U_{eq} , U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{23} , U_{13} , U_{12}) кристаллов КНГГ без активации примесью и КНГГ:Er с концентрацией Er^{3+} 0,9 ат.%, 6 ат.%, 12 ат.%, 18 ат.%, 39 ат.%, полученные в результате экспериментов РСА.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В данной работе решена задача изучения спектрально-люминесцентных свойств и структурных особенностей концентрационного ряда кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната (КНГГ), активированных ионами Er^{3+} , с целью использования этих кристаллов в качестве активных сред твердотельных лазеров.

В работе получены следующие основные результаты:

- 1) установлено, что увеличение значений сил осцилляторов для сверхчувствительных переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} , ${}^4G_{5/2} + {}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} , ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} , а также параметра интенсивности Ω_2 в кристаллах КНГГ:Er, КНГГ:Nd, КНГГ:Tm по сравнению с аналогичными величинами в кристаллах других гранатов с теми же активаторами, обусловлено тем, что в кристаллах КНГГ доминирующими оптическими центрами являются TR^{3+} ионы с симметрией локального окружения ниже D_2 ;
- 2) при исследовании спектроскопических характеристик кристаллов КНГГ:Er $^{3+}$ с различной концентрацией ионов Er^{3+} , установлено, что при увеличении концентрации ионов Er^{3+} в этих кристаллах наблюдается тенденция увеличения относительной доли ионов Er^{3+} с наиболее симметричным расположением ближайших катионов;
- 3) проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов КНГГ:Er с различной концентрацией ионов Er^{3+} при $T=100$ К, в результате которого:
 - получены кристаллохимические формулы кристаллов КНГГ без активаторной примеси, а также КНГГ:Er с концентрацией ионов Er^{3+} 0.9, 6, 12, 18, 39 ат.%;
 - установлено, что с увеличением концентрации ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ:Er происходит монотонное уменьшение параметра кристаллической решетки;
 - установлено что в кристаллах КНГГ:Er с концентрацией Er^{3+} выше 12 ат. % коэффициент экстинкции уменьшается в 2 раза, что свидетельствует об ухудшении структурного совершенства этих кристаллов в целом;
- 4) сделана оценка квантового выхода люминесценции с уровня ${}^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ:Er. Квантовый выход

люминесценции с уровня ${}^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ:Er равен 14 %, что соизмеримо с аналогичной величиной для кристаллов ИГГ:Er и ГГГ:Er, но отличается на порядок по сравнению с соответствующей величиной в кристаллах ИАГ:Er. Данный факт связан с уменьшением вероятности многофононной релаксации с уровня ${}^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} , что обусловлено увеличением массы ионов Ga^{3+} по сравнению с массой ионов Al^{3+} ;

- 5) получены спектральные зависимости сечения поглощения и люминесценции переходов ${}^4I_{15/2} \leftrightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} для кристаллов КНГГ:Er. С использованием этих зависимостей получена спектральная зависимость сечения усиления лазерного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, из которой следует, что область положительного усиления при значении параметра относительной инверсной населенности $P=0.3$ для кристаллов КНГГ:Er соответствует диапазону длин волн 1.55 – 1.67 мкм;
- 6) для реализации методики спектрально-люминесцентных исследований кристаллов гранатов (ИАГ и КНГГ), активированных ионами TR^{3+} с целью автоматизации регистрации спектров поглощения и люминесценции, была модернизирована установка на базе монохроматора МДР-23.

Цитируемая литература

1. Лазер на кристаллах иттрий-эрбий-алюминиевого граната// Труды ИОФАН. – 1989. – т.19.
2. М.Х. Ашуров, Т.И. Басиев, Ю.К. Воронько и др. //Квантовая электроника. 1978. №5. С. 1028.
3. Jin – Jao Song, P.B. Klein, R.L. Wadsack et al // J. Opt. Soc. 1973. 63. P. 1335
4. Андреиш И.С., Гамурарь В.Я., Вылегжанин Д.И. и др. // ФТТ. 1972. Т.14. С.2967.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. 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. 2006. Вып. 1(9). С. 209-216.
2. 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.
3. 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. В.9. С.1552-1558.
4. 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.
5. 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.
6. 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.121-122.

7. Малов А.В., Нищев К.Н., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н. Исследование спектроскопических свойств кристаллов со структурой граната, активированных ионами Er. Сб. тр. 4-ой межрегион. научн. шк. для студентов и аспирантов. Саранск. МГУ. 2005. С.135.
8. Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько, А.В. Малов, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев и др. 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.98-101.
9. 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 Всерос. научн. шк. для студентов и аспирантов. Саранск. МГУ. 2006. С.121.
10. 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+} . Сб. тр. 6-ой Всерос. научн. шк. для студентов и аспирантов. Саранск, МГУ. 2007. С.97.
11. 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.
12. 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.

13. 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. 2008. Вып. 6. С.46-51.