

0.7
A 46



Физический факультет

На правах рукописи

Э.Т.АЗАМАТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ГЕНЕРАЦИОННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ С РЕШЕТКОЙ ГРАНАТА

(049 - физика полупроводников и диэлектриков)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК 53
А 46

Работа выполнена на физическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова.

Научные руководители - доктор физико-математических наук,
профессор В. С. Вавилов,
кандидат физико-математических наук
доцент М. В. Чукичев

Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук
А. Н. Георгобяни,
кандидат физико-математических наук
Е. Г. Валяшко

Оппонирующая организация: физический институт АН УССР
(г. Киев).

Защита диссертации состоится на заседании Специализированного Ученого Совета № 2 отделения физики твердого тела физического факультета МГУ " " _____ 1971 г.

Автореферат разослан " " _____ 1971 г.

Отзывы (в двух экземплярах, заверенные печатью) просим направить по адресу: Москва, В-234, Специализированному Ученному Совету № 2 отделения физики твердого тела физического факультета МГУ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО
УЧЕНОГО СОВЕТА № 2 ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИКИ
ТВЕРДОГО ТЕЛА,

кандидат физико-математических наук (В. И. СОКОЛОВ)

В результате работ многих ведущих ученых, среди которых в первую очередь надо отметить работы Таунса Ч., Чедлана Т., Прохорова А. М. и Басова Н. Г., проблемы квантовой электроники заняли одно из ведущих мест в современной науке и технике. В этой проблеме огромное значение имеет поиск и исследование новых лазерных материалов - кристаллов, газов, жидкостей, стекол, пластмасс, полупроводников, на которых возможно получить эффект индуцированного излучения. В настоящее время имеются лазеры, частоты работы которых перекрывают спектр от дальней инфракрасной области до ближнего ультрафиолета. В то же время для удовлетворения все возрастающих требований к параметрам ОКГ, предъявляемых к ним со стороны самых различных областей науки и техники, необходим дальнейший поиск новых материалов ОКГ, обладающих возможностями, повышенными по сравнению с существующими, а именно: высоким к.п.д., более мощными потоками излучения и малой величиной угла расходимости, низкими порогами возбуждения, и работе на частотах в различных спектральных интервалах в течение длительного времени без ухудшения параметров.

Лазеры на основе материалов с ионной структурой решетки (активированные кристаллы) могут удовлетворить всем этим требованиям /1/. Они имеют достаточно узкий спектр излучения, высокую когерентность и направленность, близкую к дифракционной.

Среди активированных лазерных материалов одними из наиболее перспективных являются монокристаллы со структурой гранита $A_n B_5 O_{12}$, где $n - Y^{3+}$ ионы редкоземельной группы (RE^{3+}), а $B - Al, Ga, Fe$ или др. Наиболее изученными являются моно-

Центральная научная
библиотека
Академии наук Киргизской ССР

кристаллы аллюмо-иттриевого граната с примесью неодима ($Y_3Al_5O_{12}: Nd^{3+}$) /2-5/. В настоящее время они широко используются в качестве активного материала ОКГ. Остальные виды матриц со структурой граната являются малоизученными.

Настоящая работа посвящена поискам и исследованиям спектральных и генерационных характеристик новых активированных лазерных материалов, на основе гранатов. Нашей задачей в этой работе являлось: во-первых, создание и исследование новых неизученных лазерных материалов с решеткой граната, во-вторых, изучение поведения активных ионов (Dy^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}) в аллюмо-иттриевом гранате с целью расширения спектральных диапазонов ОКГ на основе этой матрицы, в-третьих, исследование ионов переходной группы железа (Cr^{3+} , Mn^{3+}) — лучших сенситизаторов в настоящее время — в соединениях, обладающих решеткой граната, а также исследование смешанных гранатов с целью создания более эффективных материалов ОКГ, по сравнению с аллюмо-иттриевым гранатом.

Работа состоит из введения, четырех глав и выводов.

В первой главе дается краткий литературный обзор. Здесь приводятся основные требования, предъявляемые к лазерным материалам и указываются преимущества и недостатки ряда кристаллических основ /рубин, флюориты (фториды), молибдаты, смешанные фториды, стеклянные матрицы и гранаты/. В этой главе подробно описывается структура граната и различные методы их выращивания. Приведены литературные данные о спектральных свойствах некоторых ионов редкоземельной группы (Nd^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}) в монокристаллах гранатов. В конце литературного обзора также приводится сводная таблица оптических квантовых

генераторов на основе неорганических кислородосодержащих материалов с ионной структурой. Таблица составлена по оригинальным работам, опубликованным до 1 июля 1970 года.

Во второй главе описаны методика выращивания и исследования спектральных и лазерных характеристик монокристаллов гранатов.

Все монокристаллы гранатов, которые нами исследовались, выращивались методом оптической зонной плавки. Этим уже разработанным методом нами были получены и исследованы следующие монокристаллы гранатов: $LuAG: Nd^{3+}$, $REAG: Nd^{3+}$

$2ge: RE - Dy, Ho, Tm$, $YAG: Tb^{3+}$, $YAG: Dy^{3+}$,

$YAG: Gd^{3+}$, $Y_{2,95}Nd_{0,05}Al_5 \times Ga \times O_{12}$;

$Y_3Al_5 \times Cr \times O_{12}$; $Y_{2,95}Nd_{0,05}Al_5 \times Cr \times O_{12}$;

$REAG: Cr^{3+}$, $REAG: Mn^{3+}$, $2ge: RE - Dy, Ho, Yb$;

Они имели удовлетворительное оптическое качество, диаметр 3-5 мм, длину 15-50 мм.

Спектральные характеристики образцов исследовались при комнатной ($T = 300^{\circ}K$), азотной ($T = 77^{\circ}K$) и гелиевых ($T = 4,2^{\circ}K$) температурах. Для исследования спектра поглощения и спектра люминесценции при низких температурах был изготовлен металлический гелиевый криостат. Образцы приклеивались клеем Б.-2 к хладопроводу криостата и измерение можно было провести от комнатной до гелиевых температур. Свет от источника света с отражателем и линзой направлялся через светофильтр на образец, помещенный в камеру криостата. Светофильтр, помещенный между образцом и входной щелью спектрального прибора, позволял выделять нужную область люминесценции или поглощения. Световой сигнал из спектра регистрировался фотоумножителем ФЭУ-22 (область чувствительности 400,0-1200,0 нм) или ФЭУ-17А (об-

ласть чувствительности 350,0-600,0 нм). Энергетический сигнал с ФЭУ подавался на симодисец (ПС-1 или ЭНП-09) через усилитель постоянного тока. Источником света служили: лампа накаливания (кинолампа мощностью 500 Вт), ртутная лампа высокого давления (ДРШ-1000) или ксеноновая лампа (ДКСР-1000). Спектры поглощения и люминесценции кристаллов снимались с помощью спектрометра ДЭС-12 и спектрографа ДЭС-13. Для снятия спектра поглощения при комнатной температуре для кристаллов легированных элементами переходной группы железа, имеющих широкие полосы поглощения, использовался спектрофотометр "Perkin - Elmer". В инфракрасной области (1-25 мкм) 400-10000 см⁻¹ спектры поглощения снимались с помощью прибора UR-20. Диапазон работы прибора UR-20 был расширен до 1 мкм.

Для исследования лазерных характеристик исследуемых кристаллов гранатов использовалась общеизвестная установка ОКГ, блок-схема которой состоит из излучающей головки, блока конденсаторов, выпрямительного блока, блока поджига и пульта управления. Использовались различные типы отражателей и ламп накачки (ИП-400, ИП-800, ИП-2000).

В третьей главе приведены результаты исследования спектральных параметров ионов переходной группы Cr³⁺, Mn³⁺ в решетке YAG, DqAG, HoAG и YbAG. При одновременном введении в гранат ионов переходной и АЕ групп, возможно осуществление передачи возбуждения между этими ионами и таким образом значительное повышение к.п.д. ОКГ. Наиболее активным сенсibilизатором из переходной группы для гранатов является ион хрома. Исследованные монокристаллы YAG Cr³⁺ содержали хром в количестве, соответствующем формуле: Y₃Al_{5-x}Cr_xO₁₂, где величина x изменялась от 0,0001 до 1/6/. В спектре пог-

лощения хрома в YAG с увеличением концентрации ионов хрома наблюдаются три интенсивных пика, соответствующие переходам основного состояния ⁴A₁ на уровни состояния ⁴T₂ (область 400-290 нм), ⁴T₁ (область 400-500 нм) и ⁴T₁ (область 400-500 нм), которые придает кристаллу зеленую окраску, а также два малой интенсивности пика, соответствующие переходам на уровни ²E_g и ²T₂ г-дублета, обусловленного расщеплением уровня ⁴A₁.

Используя теорию внутрикристаллического поля, был проведен в приближении кубического поля теоретический расчет энергий термов в зависимости от параметров кулоновского взаимодействия В и С и силы внутрикристаллического поля χ_d . Оказалось, что энергия расщепления термов ⁴A₁ и ⁴E_g не зависит от значений В, а энергия термов ⁴T₂, ⁴T₁ и ⁴T₁ зависит в основном от значений В и С, но не зависит от величины в большом интервале ее значений. Таким образом, по экспериментально наблюдаемой величине энергии перехода из основного состояния на уровни ⁴T₂ и ⁴E_g можно определить значение параметра χ_d (или χ_d и χ_d). Далее, подбирая значение параметра В и используя зависимость ϵ/ν от χ_d/ν , полученные в работе [7], достигаем наилучшего совпадения рассчитанных и экспериментальных значений уровней. Таким образом, определяем параметры кулоновского взаимодействия В, С и силы внутрикристаллического поля χ_d , для которых было наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических результатов. Оказывается, что с ростом концентрации хрома величина силы внутрикристаллического поля χ_d и параметры В и С уменьшаются, что объясняется увеличением размеров элементарной ячейки граната.

Спектр люминесценции содержит дублет (λ_1 и λ_2), обусловленный, в основном, люминесценцией одиночных ионов хрома, для

которого при $T = 300^{\circ}\text{K}$ $\lambda_{M_1} = 688,8$ нм и $\lambda_{M_2} = 687,9$ нм, при $T = 77^{\circ}\text{K}$ $\lambda_{M_1} = 687,5$ нм и $\lambda_{M_2} = 686,6$ нм, соответственно. Дублет объясняется (как и в случае рубина) расщеплением термина 2E за счет тригонального возмущения октаэдрического поля, в котором находится ион $\text{Cr}^{3+}/8,9/$. Энергия состояния ${}^2E = 14580 \text{ см}^{-1}$ и расщепление этого состояния за счет искажения основной симметрии и за счет спин-орбитального взаимодействия по различным данным составляет $20,4 \text{ см}^{-1}/8/$, $26 \text{ см}^{-1}/9/$. Для наших образцов $\text{Y}_3\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ в пределах ошибки эксперимента расщепление главного дублета $\Delta\nu_R$ оказалось равным $19,0 \text{ см}^{-1}$ и не зависело от содержания хрома в исследуемом интервале концентрации. В рубине величина расщепления равна 30 см^{-1} . Уменьшение этой величины для термина 2E в гранате свидетельствует о более слабом искажении симметрии окружения в нем по сравнению с рубином.

В длинноволновой части спектра люминесценции наблюдаются две широкие полосы (с максимумами при $T = 300^{\circ}\text{K}$ $\lambda_1 = 709,0$ нм, $\lambda_2 = 726,3$ нм и при $T = 77^{\circ}\text{K}$ $\lambda_1 = 707,0$ нм, $\lambda_2 = 724,3$ нм) обусловленные люминесценцией групп ионов хрома $/5,10/$. Интенсивность этих полос с ростом концентрации хрома возрастает по сравнению с интенсивностью главного дублета.

При концентрации Cr^{3+} , равной $\sim 1\%$ ($x = 0,05$) наблюдались M -линии, принадлежащие димерным центрам хрома и имеющие максимумы при $T = 300^{\circ}\text{K}$; $\lambda_{M_1} = 694,4$ нм; $\lambda_{M_2} = 693,1$ нм и при $T = 77^{\circ}\text{K}$ $\lambda_{M_1} = 693,5$ нм и $\lambda_{M_2} = 692,2$ нм. Наблюдаемые спектры могут быть интерпретированы следующим образом. При введении даже небольших количеств хрома ($0,0001$) в гранате образуются, по меньшей мере два типа оптических центров: мономерные центры (содержащие одиночные ионы хрома) и центры полимерного типа (содержа-

щие группу ионов хрома), т.е. даже при малых концентрациях хрома, последний не распределяется равномерно по объему кристалла и в частично находится в виде групп ионов, внутри которых ионы хрома связаны общими взаимодействиями.

Были исследованы спектры люминесценции ионов хрома в кристаллах YAG , в которых наряду с ионами хрома были введены ионы неодима, в количестве, соответствующем формуле $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Cr}_x\text{Nd}_y\text{O}_{12}$. Первое, что следует из результатов проведенных экспериментов — это заметное уменьшение интенсивности диффузионных длинноволновых полос. На основании этого можно сделать качественное предположение о существовании передачи возбуждения от ионов хрома к ионам неодима посредством резонансного обмена энергией между ионами неодима и ионами хрома, находящимися как в центрах мономерного, так и полимерного типа. В то же время существование центров полимерного типа ухудшает оптическую однородность кристаллов, поскольку подобные центры могут быть центрами рассеяния света.

Так же исследовались свойства ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} в центрах ряда редкоземельных гранатов — REYAG (где $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ /II/. В спектрах поглощения этих кристаллов, присутствовали линии поглощения, принадлежащие как ионам матрицы (т.е. Ce^{3+} , Ho^{3+} и Yb^{3+}), так и ионам Cr^{3+} и Cr^{2+} . Ионы Cr^{3+} в REYAG дают четыре полосы поглощения, соответствующие переходам из основного состояния 3F_4 , в состояния 6F_2 , 4F_3 , 4F_4 и 4F_5 , а ионы Cr^{2+} в REYAG дают три интенсивные полосы, соответствующие переходам из основного состояния 4G_7 в состояния 4E_2 , 4A_1 и 4F_7 . Помимо этих основных полос в спектре поглощения $\text{REYAG}:\text{Cr}^{3+}$ наблюдались малоинтенсивные линии, соответствующие

переходам, из основного состояния на уровни состояния 2E , соответствующие по длине волны с линиями люминесценции. В спектре люминесценции $AEAG Cr^{3+}$ наблюдается два интенсивных пика ($\lambda_{\lambda_1} = 694,4$ нм и $\lambda_{\lambda_2} = 693,0$ нм при $T = 300^\circ K$, $\lambda_{\lambda_1} = 693,5$ нм и $\lambda_{\lambda_2} = 692,1$ нм при $T = 77^\circ K$) с точностью $0,5 \text{ \AA}$, совпадающих для всех трех рассматриваемых гранатов.

Используя теорию внутрикристаллического поля, теоретически была рассчитана схема энергетических уровней ионов Cr^{3+} и Mn^{3+} в решетках $DyAG$, $HoAG$ и YAG гранатов. Были определены параметры кулоновского взаимодействия В и С и силы внутрикристаллического поля D_2 . Наиболее интересным из данных, полученных в этой части работы, является зависимость параметров В и С и силы внутрикристаллического поля D_2 от параметров элементарной ячейки граната, которая показывает, что при переходе $DyAG \rightarrow HoAG \rightarrow YAG$ величины параметров В, С и D_2 имеют тенденцию к возрастанию, что связано с уменьшением параметров элементарной ячейки граната, в результате уменьшения радиуса редкоземельного иона.

В четвертой главе приведены результаты исследования спектральных и лазерных параметров редкоземельных ионов (Nd^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+}) в решетке типа граната ($LuAG$, YAG , $YAGaG$, $DyAG$, $HoAG$, $TuAG$).

Нами были впервые получены и исследованы ряд гранатов, активированных ионами Nd^{3+} .

1. $Lu_{2,95}Nd_{0,05}Al_2O_{12}$ /12/. Общ. вид спектров поглощения (360-1090 нм)

1090 нм) и люминесценции (860-980 нм, 1090-1100 нм) кристаллов $Lu_{2,95}Nd_{0,05}Al_2O_{12}$ и $YAG:Nd^{3+}$ аналогичны. Максимум люминесценции люминесценции соответствует переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$ (1080-1100 нм). Из анализа спектров люминесценции и поглощения были построены схемы старковского расщепления для термов: ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4G_{3/2}$, ${}^4G_{5/2}$, ${}^4G_{7/2}$, ${}^4G_{9/2}$, ${}^2G_{7/2}$, ${}^2G_{9/2}$, ${}^2G_{11/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^2H_{13/2}$, ${}^2K_{13/2}$, ${}^2K_{15/2}$. Расщепление термов ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$ в $Lu_{2,95}Nd_{0,05}Al_2O_{12}$ (при $T = 300^\circ K$) и 68 см^{-1} (при $T = 77^\circ K$), что больше аналогичного расщепления в YAG (85 см^{-1}) /4/. Это по-видимому связано с изменением параметров элементарной ячейки при сохранении симметрии окружения иона Nd^{3+} . Время жизни метастабильного состояния ${}^4F_{3/2}$ оказалось равным $0,205 \text{ мсек}$, при комнатной и азотной температурах. Эффект индуцированного излучения исследовался на элементе $Lu_{2,95}Nd_{0,05}Al_2O_{12}$ длиной 20 мм и диаметром 3,5 мм. Наблюдался эффект генерации вынужденного излучения с порогом 12 джоулей на длине волны $1064,3$ нм (9390 см^{-1}) при $T = 300^\circ K$. При понижении температуры до $T = 77^\circ K$ порог генерации снижался до 9 джоулей и генерация наблюдалась на длине волны $1060,9$ нм (9426 см^{-1}). Лазерный переход соответствует ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2I_{7/2}$.

2. Была исследована структура энергетических уровней иона Nd^{3+} в решетках ряда редкоземельных гранатов $Lu_{2,95}Nd_{0,05}Al_2O_{12}$, $Lu_{2,95}RE_{0,05}Al_2O_{12}$ /13/. Результаты получены на основе спектра поглощения иона Nd^{3+} в $AEAG$ при $T = 77^\circ K$. Были построены схемы старковских расщеплений для термов: ${}^4F_{3/2}$, ${}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$, ${}^2G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$, ${}^2G_{9/2}$, ${}^4G_{7/2}$ иона Nd^{3+} в $DyAG$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ иона Nd^{3+} в $HoAG$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$, ${}^4G_{7/2}$, ${}^2G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$ иона Nd^{3+} в $TuAG$;

Интересно отметить, что при этом мы имеем ряд веществ ($DyAG$, $HoAG$, $TbAG$) с различной величиной силы внутрикристаллического поля.

Таким образом мы можем наблюдать изменение старковских компонент термов Nd^{3+} при небольших изменениях энергии внутрикристаллического поля, при сохранении симметрии локального окружения.

3. Исследовались "смешанные" иттрий-алюмо-галлиевые гранаты, активированные ионами неодима: $Y_{2,95}Nd_{0,05}Al_{4-x}Ga_xO_{12}$ (где $x : 0 + 2$) /13/. Спектры поглощения (400 + 900 нм) и люминесценции / ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ (860 + 960 нм), ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ (1020 + 1100 нм) / $YAG:Ga,Nd^{3+}$ по сравнению с аналогичными спектрами $YAG:Nd^{3+}$ отличаются тем, что спектры $YAG:Ga,Nd^{3+}$ имеют более сложную "тонкую" структуру, т.е. имеют новые линии. Кроме того, введение ионов Ga^{3+} приводит к уширению линий. "Тонкая" (или сателлитовая) структура спектра поглощения и люминесценции этих образцов свидетельствует, что мы имеем дело с несколькими оптическими центрами. Анализ спектров поглощения / ${}^4I_{9/2} - {}^4F_{3/2}$ / и люминесценции / ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ / этих кристаллов $YAG:Ga,Nd^{3+}$, снятых при гелиевых температурах показали наличие по меньшей мере четырех типов оптических центров, содержащих Nd^{3+} . Первый вид центров (расщепление ${}^4F_{3/2}$ равно 87 см^{-1}) принадлежит ионам Nd^{3+} окруженным только ионами алюминия тем не менее наличие во второй координационной сфере подрешетки алюминия ионов Ga^{3+} вызывает изменения энергии состояния ${}^4F_{3/2}$. Этот тип центров появляется уже при небольших концентрациях ионов галлия. Остальные виды ($\Delta {}^4F_{3/2} = 68 \text{ см}^{-1}$, 70 см^{-1}) возможно соответствуют ионам Nd^{3+} , у которых в первой координа-

ционной сфере подрешетки алюминия, вокруг них присутствует различное число ионов галлия. Надо отметить, что уширение интенсивных линий люминесценции (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$) не превышало 15%.

Исследование генерации вынужденного излучения $Y_{2,95}Nd_{0,05}Al_{4-x}Ga_xO_{12}$ проводилось при комнатной температуре на цилиндрических элементах диаметром 2,5 мм длиной 15 мм в эллиптической камере. Генерация вынужденного излучения была зарегистрирована на длине волны 1064,2 нм (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$) при пороге 14 Дж. Опыты показали, что эффективность таких "смешанных" кристаллов в ОКГ выше, чем у кристаллов $YAG:Nd^{3+}$.

В этой главе также приводятся результаты исследования монокристаллов алюмо-иттриевого граната активированные ионами ${}^4F_{3/2}$: Dy^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} .

Спектр поглощения кристаллов $Y_{2,9}Tb_{0,1}Al_{4-x}O_{12}$ /15/, в инфракрасной области ($2000-5000 \text{ см}^{-1}$) содержит ряд групп линий, которые обусловлены переходами из основного состояния 7F_6 на уровни состояния 7F_5 ($2050+2620 \text{ см}^{-1}$), 7F_4 ($2850 + 3750 \text{ см}^{-1}$) и 7F_3 ($4180-4610 \text{ см}^{-1}$). В ультрафиолетовой (360 + 390 нм) и видимой (480 + 495 нм) областях спектра линии поглощения обусловлены переходами из основного состояния 7F_6 на уровни состояния ${}^5L_{10}$, 5D_3 , 5G_6 , 5L_9 , 5G_5 и 5D_4 . Спектры люминесценции образцов $YAG:Tb^{3+}$ наблюдаются в видимой области спектра в следующих интервалах: 412-460 нм, 475-500 нм, 538+560 нм, 570+600 нм. На основании анализа полученных данных была построена схема энергетических уровней 7F_4 , 7F_5 , 7F_6 и 5D_4 . Надо отметить, что ожидается получение вынужденного излучения на длине волны 544-542 нм (${}^5D_4 - {}^7F_5$) поскольку линии в этом спектральном интервале узкие ($\sim 1-2 \text{ \AA}$) и имеют максимальную интенсивность по сравнению с другими линиями люминесценции.

Исследовались спектральные характеристики кристаллов $Y_{2,99} Dy_{0,01} Al_5 O_{12}$ /16/. Спектр люминесценции $YAG: Dy^{3+}$ в видимой области состоит из трех групп около 480 нм, 580 нм, 680 нм и соответствует переходам с уровней состояния ${}^4F_{9/2}$ на уровни состояний ${}^6H_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$ и ${}^6H_{11/2}$. Линии люминесценции, соответствующие переходам ${}^6F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ (480 нм) являются наиболее интенсивными и узкими и здесь можно ожидать эффект вынужденного излучения.

В близкой ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра поглощения $YAG: Dy^{3+}$ наблюдались группа линий, соответствующая переходам из основного состояния ${}^6H_{15/2}$ на уровни состояний J (392+398 нм), I (400+406 нм), ${}^6G_{11/2}$ (428-432 нм), ${}^4I_{15/2}$ (452+465 нм), ${}^6F_{1/2}$ (730+740 нм), ${}^6F_{3/2}$ (742-765 нм), ${}^6F_{5/2}$ (800-822 нм), ${}^6F_{7/2}$ (860+925 нм) и ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{9/2}$, ${}^6H_{11/2}$, ${}^6H_{13/2}$ (1000+3000 нм). На основании анализа спектров люминесценции и поглощения была составлена схема старковского расщепления термов: ${}^6F_{1/2}$, ${}^6F_{3/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{7/2}$, ${}^6F_{9/2}$ и ${}^6H_{15/2}$.

Ион Gd^{3+} является единственным ионом, среди других редкоземельных ионов, на котором был получен эффект генерации когерентного излучения в ультрафиолетовой части спектра /14/. Кроме того спектральные параметры Gd^{3+} в кристаллах почти не изучены. Нами исследовались монокристаллы: $Y_{2,95} Gd_{0,05} Al_5 O_{12}$ /17/. Спектр поглощения $YAG: Gd^{3+}$ (276-314 нм) состоит из семи полос с линейчатой структурой. Основное состояние $Gd^{3+} - {}^8S_{7/2}$, из спектра поглощения определены структуры старковских компонент термов: ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^6I_{7/2}$, ${}^6I_{9/2}$, ${}^6I_{11/2}$ и ${}^6I_{13/2}$.

В спектре люминесценции наблюдались четыре линии, соответствующие переходам с состояния ${}^6P_{7/2}$ в основное состояние ${}^8S_{7/2}$, в пределах ошибки прибора совпадающих с соответствующими линиями поглощения. Надо отметить, что при данных условиях эксперимента (ДКСР-1000, время экспозиции до 30 часов фотоэмульсионка ЭИ-1) излучательных переходов с более высоколежащих уровней не наблюдалось. Это свидетельствует о сильной энергетической связи между уровнями мультиплетов 6P , 6I и 6D .

Впервые был получен эффект индуцированного излучения в монокристаллах $YAG: Gd^{3+}$. Активный элемент длиной 20 мм, диаметром 3 мм был выполнен в виде интерферометра Фабри-Перо с напыленными на торцах полупрозрачными серебрянными зеркалами. Наблюдался эффект генерации вынужденного излучения при $T=300^{\circ}K$ на длине волны 314,6 нм (${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$) при пороге 1400 джоуля.

Была исследована люминесценция кристаллов $YAG: Gd^{3+}$ при электронном возбуждении. Энергия пучка электронов 200 кэВ, плотность тока $0,1$ а/см², частота 50 Гц, длительность импульса 2,0 мксек. Наблюдалась люминесценция с возбужденных состояний ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^6F_{7/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{3/2}$ в основное состояние ${}^8S_{7/2}$, которым соответствовали полосы излучения с максимумами 314 нм, 308 нм, 303 нм, 291 нм, 253 нм, 245 нм, соответственно. Максимальная интенсивность соответствовала переходам с уровней ${}^6P_{7/2}$ и снижалась с ростом энергии состояний. Таким образом, в случае электронного возбуждения наблюдаются излучательные переходы с уровней мультиплетов 6P , 6I и 6D , что можно объяснить, с одной стороны, присутствием в образце достаточно большого количества носителей заряда, вносящих в поле окружающем оптически центр и ослабляю-

щих тем самым энергетическую связь, между уровнями этих мультиплетов, и с другой стороны, более эффективной подкачкой высекающих состояний. Время релаксации возбужденного состояния $\tau_{p1/2}$ при $T = 77^\circ\text{K}$ оказалась равной 80 мксек.

В ы в о д и

1. Методом оптической зонной плавки выращены монокристаллы алюмо-иттриевого граната, содержащие хром и неодим: $Y_3Al_{5-x}Cr_xO_{12}$, $Y_{2,95}Nd_{0,05}Al_{5-x}Cr_xO_{12}$ где величина x изменялась от 0,0001 до 1. По спектрам поглощения и люминесценции кристаллов $Y_3Al_{5-x}Cr_xO_{12}$ и в соответствии с теорией внутрикристаллического поля были подсчитаны энергетические уровни Cr^{3+} в YAG . Показано, что с увеличением концентрации хрома, параметры Рака В и С, а также величина силы внутрикристаллического поля Dq , уменьшаются. Из анализа спектров люминесценции был сделан вывод о том, что даже при малых концентрациях ионов хрома в YAG , наряду с одиночными (мономерными) центрами, ионы хрома образуют центры полимерного типа.

2. Методом оптической зонной плавки были получены монокристаллы $RE_3Al_{4,95}Cr_{0,05}O_{12}$ и $RE_3Al_{4,95}Mn_{0,05}O_{12}$ (где RE - редкоземельные элементы Dy , Ho и Yb) были исследованы спектральные параметры трехвалентного иона хрома и марганца в монокристаллах диспрозийалюминиевого ($DyAG$), гольмийалюминиевого ($HoAG$) и иттербийалюминиевого ($YbAG$) гранатов. В приближении кубического поля произведены расчеты энергии термов Cr^{3+} и Mn^{3+} в этих матрицах, а также проделаны сравнения экспериментальных и расчетных результатов.

В результате произведенных расчетов становится очевидным, что переход от решетки $DyAG$ к $HoAG$ и далее к $YbAG$ сопровождается

увеличением силы внутрикристаллического поля при явном сохранении симметрии локального окружения. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного исследования систем подобного вида, проведенного американскими исследователями.

3. Выращены монокристаллы алюмо-гольмиевого ($HoAG$) алюмо-тулиевого ($TuAG$) и алюмо-диспрозийевого ($DyAG$) гранатов, легированных неодимом. Исследованы спектры поглощения и люминесценции иона Nd^{3+} в решетках этих гранатов. На основе анализа этих данных составлена диаграмма энергетических уровней иона Nd^{3+} в решетках $HoAG$, $TuAG$ и $DyAG$.

4. Выращены монокристаллы смешанных иттрий-алюмо-галлиевого гранатов активированных ионами неодима $Y_{2,95}Nd_{0,05}Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (где величина x изменялась от 0 до 2) и исследованы их спектры поглощения и люминесценции. Анализ данных для гелиевых температур показал наличие по меньшей мере четырех типов оптических центров, содержащих Nd^{3+} .

5. Впервые получена генерация вынужденного излучения в кристаллах $Y_{2,95}Nd_{0,05}Al_4Ga_1O_{12}$ на длине волны $1064,2$ нм (${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$) при комнатной температуре с порогом 14 Дж.

6. Выращены монокристаллы алюмо-иттриевого граната с примесью тербия ($YAG Tb^{3+}$) и исследованы спектры поглощения и люминесценции этих материалов. На основании полученных экспериментальных данных построена схема энергетических уровней иона Tb^{3+} в решетке YAG . Показывается возможность индуцированного излучения с уровня 5D_4 на уровни состояния 7F_5 .

7. Исследованы спектры поглощения и люминесценции выращенных методом оптической зонной плавки монокристаллов алюмо-иттриевого граната с примесью гадолиния ($Y_{2,95}Gd_{0,05}Al_5O_{12}$)

На основании полученных данных составлена диаграмма энергетических уровней состояний ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^6I_{1/2}$, ${}^6I_{9/2}$, ${}^6I_{11/2}$ и ${}^6I_{13/2}$ Gd^{3+} в YAG.

8. Впервые приводятся данные о параметрах индуцированного излучения иона Gd^{3+} в алюмо-итриевом гранате. Эффект генерации вынужденного излучения наблюдался в ультрафиолетовой области на длине волны 314,6 нм (${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$). Порог генерации был равен 2400 дж. Приводятся данные спектра люминесценции YAG: Gd^{3+} при возбуждении электронным пучком.

9. Впервые были выращены методом оптической зонной плавки монокристаллы лютетий-алюминиевого граната, содержащие неодим: $Lu_{2,95}Nd_{0,05}Al_5O_{12}$. Приводится схема энергетических уровней Nd^{3+} в LuAG, полученная в результате анализа спектров поглощения и люминесценции при $T=77^{\circ}K$.

10. Впервые получен эффект генерации вынужденного излучения в кристаллах $Lu_{2,95}Nd_{0,05}Al_5O_{12}$ на длине волны

$\lambda = 1064,8$ нм (9396 см^{-1}) при $T = 300^{\circ}K$ и $\lambda = 1060,9$ нм (9426 см^{-1}) при $T = 77^{\circ}K$ соответствующие переходу ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ с порогом 12 и 9 джоулей, соответственно.

11. Исследованы спектры поглощения и люминесценции Dy^{3+} в решетке YAG. На основании анализа полученных данных построена диаграмма уровней состояний ${}^4F_{9/2}$, ${}^6F_{1/2}$, ${}^6F_{3/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{7/2}$ и ${}^6H_{15/2}$. Приведены результаты исследования спектра поглощения в инфракрасной области и данные о величинах энергий наблюдаемых переходов.

Материалы диссертации опубликованы в работах /6,11,12,13,15,16,17/.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Каминский, В.В.Осико. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1. 2049 (1965), 3, 417 (1967).
2. J A Rommgstein *J Chem Phys* 44, 10, 3957 (1966).
3. J A Rommgstein, *J Geusic Phys Rev* 130,3A, 4711 (1964).
4. А.А.Каминский ЭСТ, 51, 7 49 (1966).
5. П.Н.Ферфилдов, В.А.Тимофеева, Н.Н.Толстой, Л.М.Белнев. Оптика и спектроскопия, т.19, 817 (1965).
6. З Т Azamatov, P A Arseniev, T Yu Geraskina, M V Chukichev *Phys Stat Soc (a)* 1, 501 (1970)
7. Y Tanabe, S Sugano *J Phys Soc Japan* 9,756,766 (1954).
8. D L Wood, J Ferguson, K Knox, J E Dillon *J Chem Phys* 39,890 (1963)
9. Z T Kiss and R C Duncan. *App Phys Letts* 5, 200 (1964).
10. Н.А.Толстой, Лд - Еунь-Бу, М.Е.Лопидус. Оптика и спектроскопия, 13, 242 (1962), Н.А.Толстой, Лд-Еунь-Бу. Оптика и спектроскопия, 13, 403 (1962).
11. З.Т.Азаматов, П.А.Арсеньев, М.В.Чукичев. Известия ВУЗ, сер. физика, № 11 (1970).
12. З.Т.Азаматов, П.А.Арсеньев, М.В.Чукичев. Кристаллография, 15,4,827 (1970).
13. З.Т.Азаматов, П.А.Арсеньев, М.В.Чукичев. Журн.прикладной спектроскопии, 13, 1, 154 (1970)
14. H W Gandy and R J Gunther *App Phys Letts* 1, 25 (1962), *Electron quant conf internat Paris Paris-NY 1045 (1964)*

15. З.Т.Азаматов, П.А.Арсеньев, М.В.Чукичев. Электронная техника (сборник), серия I4, материалы вып. I, 78 (1971).
16. З.Т.Азаматов, П.А.Арсеньев, К.Э.Бинерт, М.В.Чукичев. Известия Вуз, сер. физика, № 2, 76 (1970).
17. З.Т.Азаматов, П.А.Арсеньев, М.В.Чукичев. Оптика и спектроскопия, 28, 2, 289 (1970).

ПОДП. К ПЕЧАТИ 11/Ш-11 Г. Л-01285. Ф. 80x90/10
Физ.Л.Л. 1,25. Уч.-изд.Л. 1,0. ЗАК. 2208. ТИР. 200

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ

