

УДК 531

ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ИОНОВ ЭРБИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА

Скачедуб Александр Валерьевич
аспирант

Клименко Валерий Андреевич
магистрант
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

В статье исследованы монокристаллы вольфрамата свинца, активированного эрбием. Рассчитаны параметры интенсивности Джадда-Офельта, радиационные времена жизни, сечения испускания

Ключевые слова: ЭРБИЙ, ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ, ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ, СИММЕТРИЯ ОКРУЖЕНИЯ

UDC 531

INTENSITY PARAMETERS OF ERBIUM IONS IN LEAD TUNGSTATE CRYSTALS

Skachedub Alexander Valerevich
postgraduate student

Klimenko Valery Andreevich
undergraduate student
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Lead tungstate monocrystals doped by erbium were investigated in this article. Judd-Ofelt intensity parameters, radioactive lifetimes and emission cross-sections were calculated

Keywords: ERBIUM, INTENSITY PARAMETERS, TRANSITION PROBABILITIES, CRYSTAL FIELD, SYMMETRY OF SURROUNDING

Введение

В течение последних нескольких лет ведётся поиск активных лазерных сред, способных осуществлять генерацию в спектральном диапазоне 1,53 - 1,67 мкм. Интерес поиска таких сред обусловлен возможностью передачи сигналов в оптических волноводах с наименьшими потерями, а так же тем, что данный диапазон является безопасным для человеческого глаза [1-2]. Ионы Er^{3+} обладают необходимой системой энергетических уровней, для осуществления генерации в данном интервале длин волн. Таким образом, многие исследования направлены на поиск материалов, способных разместить ионы Er^{3+} в своей кристаллической матрице с предпочтительными спектроскопическими характеристиками.

Монокристаллы PbWO_4 являются одними из самых интересных вольфраматов со структурой шеелита, которые уже сейчас широко применяются как активный лазерный элемент, в электромагнитной

калориметрии, в исследовании термолюминесценции и экситонной люминесценции, а так же как низкофоновый сцинтилляционный детектор икак материал, обладающий возможностью преобразования частоты в процессе вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) [2]. Важной современной задачей физики конденсированного состояния является поиск и разработка оптически высокоэффективных лазерных сред и сред с самопреобразованием частоты генерации лазерного излучения. Исследования сосредоточены на увеличении квантового выхода люминесценции, в зависимости от концентрации примесных ионов и различных процедур отжига [3]. Поиск оптимальной концентрации легирования и условий отжига увеличивают квантовый выход в 2 – 4 раза без существенного ухудшения других сцинтилляционных характеристик.

Данная статья посвящена изучению лазерных параметров легированных Er^{3+} кристаллов PbWO_4 в зависимости от концентрации примесных ионов.

Кристаллы

Ряд прозрачных кристаллов хорошего качества вольфрамата свинца со структурой шеелита, активированные эрбием, были выращены методом Бриджмена и имели форму цилиндров, размерами $\text{Ø}20 \times 100$ мм. Исходные материалы были порошки 99.999% PbO и WO_3 , приготовленные в стехиометрическом соотношении. Эрбий был введен в смесь в виде Er_2O_3 [4]. Из-за специфики структуры шеелита, катионы могут перераспределяться по кристаллографически неэквивалентным позициям (стехиометрическое уравнение шихты – расплава: $\text{PbO} + \text{WO}_3 + \text{Er}_x\text{O}_{1.5x}$; растущего кристалла: $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{WO}_4$), что приводит к отличиям состава кристалла от стехиометрического. Величина коэффициента распределения активаторной примеси зависит от исходной концентрации эрбия. Уравнения состава растущих кристаллов имеют вид: $\text{Pb}_{0.9969}\text{Er}_{0.0031}\text{WO}_4$,

$Pb_{0.9963}Er_{0.0037}WO_4$ и $Pb_{0.9955}Er_{0.0045}WO_4$ соответственно. Отжиг проводился в атмосфере воздуха при температуре $1040^\circ C$ в течение 8 ч. По два образца размером $\varnothing 20 \times 2.5$ мм с двумя отполированными плоскостями, параллельными осям а и с, были вырезаны из каждого выращенного кристалла.

Эрбий

Ионы Er^{3+} имеют чрезвычайно сложную систему энергетических уровней (рис. 1). В этой энергетической схеме можно выделить несколько важных особенностей.

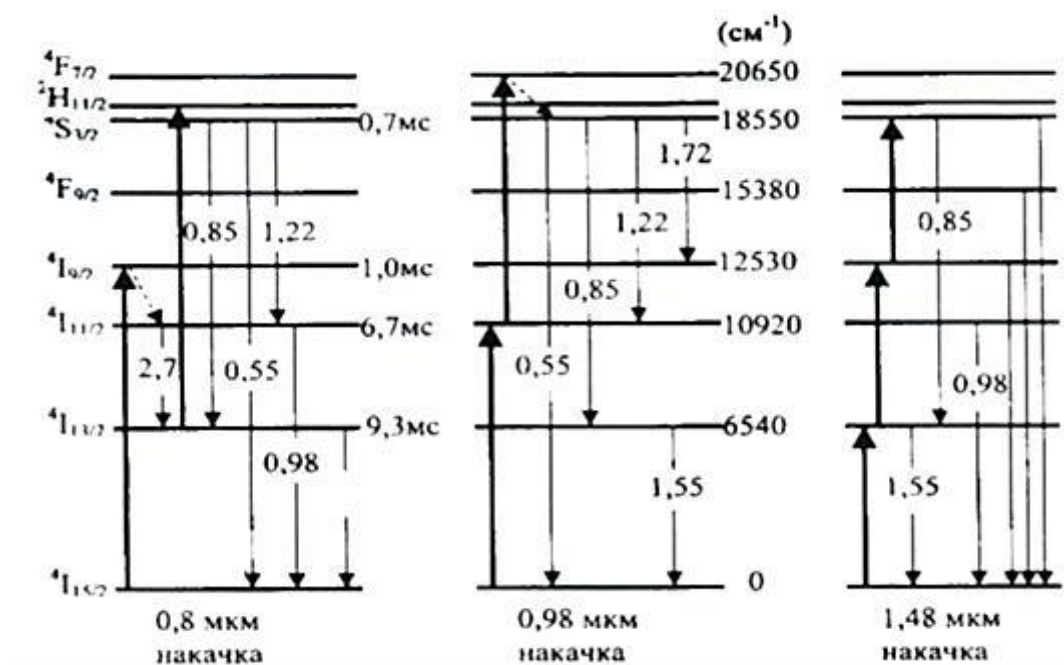


Рисунок 1. Схема энергетических уровней Er^{3+} и переходы при различных вариантах накачки.

В системе энергетических уровней эрбия существует возможность для реализации сложных схем трансформации возбуждений ап-конверсии и кросс-релаксации. Например, процесс ап-конверсии реализуется при возбуждении лазерным диодом с длиной волны излучения 800 нм уровня эрбия 4I_9 с последующими наблюдаемыми излучениями с длинами волн

540-560 нм при переходе ${}^4S_3 \rightarrow {}^4I_{15}$ и 520-540 нм при переходе ${}^2H_{11} \rightarrow {}^4I_{15}$ [5].

Известно [6], что свойства ионов Er^{3+} чрезвычайно сильно зависят от максимальной частоты Ω_{max} колебательного спектра кристаллической решётки, поэтому величина энергетических зазоров между уровнями Er^{3+} оказывается чувствительной к активируемой матрице.

Благодаря этим двум обстоятельствам на ионах эрбия получено такое число каналов генерации, как ни на одном другом ионе. Тем не менее, несомненно, что основным лазерным переходом иона Er^{3+} является переход ${}^4I_{13} \rightarrow {}^4I_{15}$. На нём осуществляется лазерная генерация и усиление света, как в кристаллах, так и в усилителях волоконно-оптической связи. Однако, в связи с тем, что для эрбия фактически реализуется квази-трёхуровневая схема генерации, лазеры и усилители с данным активатором требуют значительно большей плотности возбуждённых активных ионов и поэтому для эрбиевых лазеров необходимы высокие значения порога накачки.

Измерения спектров поглощения кристаллов PbWO_4 , активированных Er^{3+} с атомными концентрациями 0.31, 0.37 и 0.45% проводились при комнатной температуре [4]. Толщина образцов 2.5 мм.

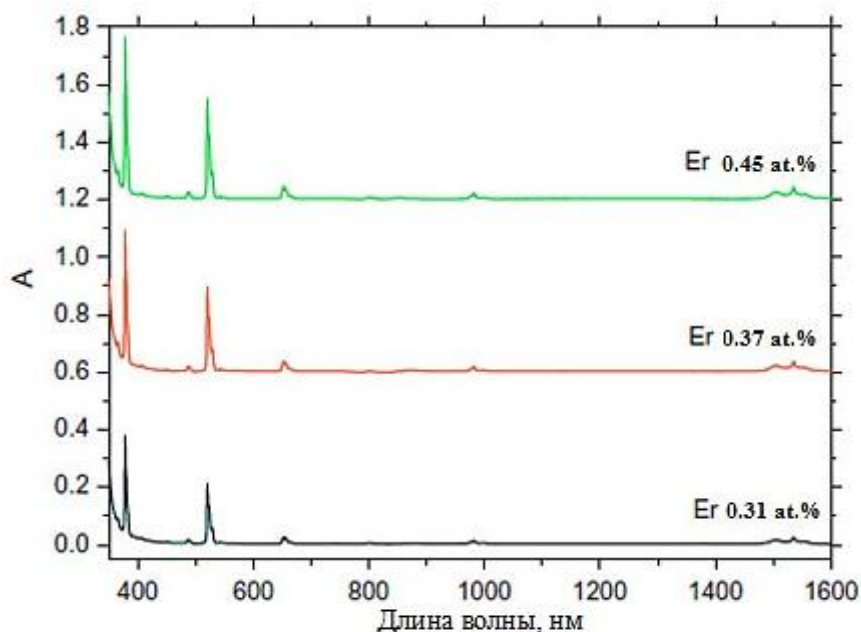


Рисунок 2.Спектры поглощения кристаллов PWO: Er³⁺

Представленные на рисунке 2 спектры поглощения легированных кристаллов вольфраматов свинца состоят из десяти линий переходов ионов

Er³⁺ с основного состояния $\frac{4I_{15}}{2}$ на возбуждённые энергетические уровни иона эрбия: $\frac{4G_{11}}{2}$, $\frac{4G_9}{2}$, $\frac{4F_5}{2}$, $\frac{4F_7}{2}$, $\frac{2H_{11}}{2}$, $\frac{4S_3}{2}$, $\frac{4F_9}{2}$, $\frac{4I_9}{2}$, $\frac{4I_{11}}{2}$ и $\frac{4I_{13}}{2}$. Перечень ведётся от коротковолновой области спектра в более длинноволновую. Максимумы поглощения приходятся на длины волн 378, 406, 451, 487, 521, 542, 652, 801, 982 и 1539 нм соответственно.

Теоретические методы и расчёты

Согласно теории Джадда – Офельта, силы осцилляторов электродипольного перехода определяются следующей формулой:

$$f_{calc}(U \rightarrow J) = \frac{8\pi^2 m c}{3h(2J+1)\lambda} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |(S, L) \parallel U^{(t)} \parallel (S', L') J|^2, \quad (1)$$

где J и J' – суммарный угловой момент верхнего и нижнего уровней, λ – длина волны полосы поглощения, соответствующая переходу $J \rightarrow J'$, c – скорость света, m – масса электрона, e – заряд электрона, h – постоянная

Планка, Ω_t – параметры Джадда – Офельта, $\langle\langle U^{(t)} \rangle\rangle$ – дважды редуцированные матричные элементы ранга t между электронными состояниями, характеризуемыми квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') .

Характер излучения атомных систем определяется матричным элементом соответствующего перехода. Значения матричных элементов определяют амплитуду вероятности перехода квантово - механической системы из одного состояния в другое. Если такой матричный элемент $U^{(t)}$ отличен от нуля, то между состояниями системы возможны переходы, сопровождающиеся дипольным и псевдоквадрольным излучением [7]. Правила отбора, которым должны удовлетворять волновые функции начального и конечного состояний системы, для того чтобы матричный элемент $U^{(t)}$ сверхчувствительного перехода не обращался в ноль, имеют следующий вид: $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$. Так же, к сверхчувствительным переходам относятся переходы, у которых значения матричных элементов перехода U_7^2 велики по сравнению с U_4^2 и U_6^2 .

Таблица 1. Значения редуцированных матричных элементов Er^{3+} для перехода с основного уровня $^4I_{15/2}$

Уровень	U^2	U^4	U^6
$^4S_{3/2}$	0	0	0.2225
$^4F_{3/2}$	0	0	0.1255
$^4F_{5/2}$	0	0	0.2221
$^4F_{7/2}$	0	0.1465	0.6272
$^4G_{7/2}$	0	0.02	0.1171
$^4I_{9/2}$	0	0.1587	0.0072
$^4F_{9/2}$	0	0.5512	0.4621
$^2G_{9/2}$	0	0.0243	0.2147
$^4G_{9/2}$	0	0.2337	0.1368
$^4I_{11/2}$	0.0276	0.0002	0.3942
$^2H_{11/2}$	0.7158	0.4138	0.0927
$^4G_{11/2}$	0.9156	0.5263	0.1167
$^4I_{13/2}$	0.0195	0.1172	1.4325

Значения матричных элементов $U^{(t)}$ между электронными состояниями, характеризуемыми квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') ,

определены для всех возможных электронных конфигураций редкоземельных химических элементов [8]. Полуторамикронный переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ определяется в основном значением матричного элемента U^6 , в то время как переходы ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ определяются значениями U^2 .

Концентрации примесных ионов эрбия в кристалле были определены методом плазменно-атомной эмиссионной спектроскопии [4]. Полученные значения концентраций Er^{3+} по отношению к атомам свинца в кристаллах вольфраматов свинца равны 0.31, 0.37, 0.45 ат. %. Так же вычислены их численные значения 0.3373×10^{20} , 0.4025×10^{20} , $0.4896 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Измеренные силы осцилляторов могут быть получены из следующего выражения:

$$f_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 \lambda N_0} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

где N_0 – концентрация ионов Er^{3+} , $\int k(\lambda) d\lambda$ – интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра поглощения, который рассчитывается следующим образом:

$$(3)$$

где \int – интегральное поглощение, D – оптическая плотность, L – толщина кристалла.

Таблица 2. Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы осцилляторов в кристалле PbWO_4 : Er^{3+} , ат. 0.31%

Возбуждённое состояние	λ , нм		$f_{\text{meas}} \times 10^{-6}$	$f_{\text{calc}} \times 10^{-6}$
${}^4\text{G}_{11/2}$	378	16.82	39.49	37.32
${}^2\text{G}_{9/2}$	406	0.22	0.45	0.39
${}^4\text{F}_{5/2}$	451	0.28	0.46	0.26
${}^4\text{F}_{7/2}$	487	0.64	0.91	1.11
${}^2\text{H}_{11/2}$	521	13.47	16.65	18.39
${}^4\text{S}_{3/2}$	542	0.13	0.15	0.20
${}^4\text{F}_{9/2}$	652	2.04	1.61	1.57
${}^4\text{I}_{9/2}$	801	0.45	0.24	0.29
${}^4\text{I}_{11/2}$	982	1.22	0.42	0.52
${}^4\text{I}_{13/2}$	1539	5.01	0.71	0.68
$\text{RMS } \Delta f = 1.061 \times 10^{-6}$				

Таблица 3. Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы осцилляторов в кристалле PbWO_4 : Er^{3+} , ат. 0.37%

Возбуждённое состояние	λ , нм		$f_{\text{meas}} \times 10^{-6}$	$f_{\text{calc}} \times 10^{-6}$
${}^4\text{G}_{11/2}$	378	22.44	44.20	41.62
${}^2\text{G}_{9/2}$	406	0.41	0.70	0.51
${}^4\text{F}_{5/2}$	451	0.41	0.57	0.35
${}^4\text{F}_{7/2}$	487	1.05	1.25	1.41
${}^2\text{H}_{11/2}$	521	17.78	18.44	20.52
${}^4\text{S}_{3/2}$	542	0.22	0.21	0.28
${}^4\text{F}_{9/2}$	652	2.83	1.87	1.83
${}^4\text{I}_{9/2}$	801	0.56	0.25	0.32
${}^4\text{I}_{11/2}$	982	1.87	0.55	0.63
${}^4\text{I}_{13/2}$	1539	7.50	0.90	0.88
$\text{RMS } \Delta f = 1.261 \times 10^{-6}$				

Таблица 4. Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы осцилляторов в кристалле PbWO_4 : Er^{3+} , ат. 0.45%

Возбуждённое состояние	λ , нм		$f_{\text{meas}} \times 10^{-6}$	$f_{\text{calc}} \times 10^{-6}$
${}^4\text{G}_{11/2}$	378	29.01	46.92	43.86
${}^2\text{G}_{9/2}$	406	0.34	0.48	0.53
${}^4\text{F}_{5/2}$	451	0.34	0.39	0.36
${}^4\text{F}_{7/2}$	487	1.27	1.24	1.51
${}^2\text{H}_{11/2}$	521	22.50	19.16	21.62
${}^4\text{S}_{3/2}$	542	0.31	0.24	0.28
${}^4\text{F}_{9/2}$	652	4.06	2.21	2.11
${}^4\text{I}_{9/2}$	801	0.71	0.26	0.39
${}^4\text{I}_{11/2}$	982	2.67	0.64	0.64
${}^4\text{I}_{13/2}$	1539	9.49	0.93	0.91
RMS $\Delta f = 1.49 \times 10^{-6}$				

Расчёт параметров интенсивности редкоземельного иона осуществлялся по методу, разработанным Джаддом и Офельтом. Суть которого заключается в следующем: с одной стороны, силы осцилляторов могут быть получены из суммы пар произведений квадратов матричных элементов переходов примесного иона U^{ω} , которые слабо зависят от окружения, умноженных на соответствующие им параметры интенсивности Ω_t . С другой стороны силы осцилляторов находятся экспериментально из интегральных спектров поглощения электромагнитного излучения. Затем составляется система линейных уравнений относительно Ω_t и из условия минимума среднего квадратичного отклонения между измеренными и теоретическими значениями сил осцилляторов, находятся значения параметров интенсивности Ω_t .

Таблица 5. Параметры Джадда – Офельта ионов Er³⁺ в кристалле PbWO₄

Кристалл	Концентрация Er, ат. %	Ω_2	Ω_4	Ω_6
PbWO ₄	0.31	7.30	0.88	0.29
	0.37	8.14	0.97	0.40
	0.45	8.50	1.18	0.40

Изменения параметров интенсивности Ω_t редкоземельного иона в зависимости от концентрации активаторной примеси объясняется тем, что причинами чувствительности его отдельных переходов являются особенности локального окружения и, соответственно, тип точечной симметрии окружения примесного иона в кристаллической матрице. В работе [9] отмечается, что параметр Ω_2 наиболее чувствителен к степени асимметрии кристаллического поля, в котором находится редкоземельный ион и к изменению энергетического зазора между и состояниями редкоземельного иона, в то время как параметр Ω_6 наиболее чувствителен к изменению электронной плотности и оболочек. Параметр Ω_4 изменяется в результате одновременного влияния указанных факторов, что часто затрудняет установление причины его изменения.

Вероятность спонтанного излучения, является характеристикой квантового перехода между уровнями энергии E_i и E_k . Используя полученные значения параметров Джадда – Офельта, вычислены вероятности спонтанного излучения для переходов между любой парой мультиплетов ионов Er³⁺ по следующей формуле:

$$A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3k(z+1)\lambda^3} \frac{n_o(n_o^2 + z)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle (S, L) J \| U^{(t)} \| (S', L') J' \rangle^2, \quad (4)$$

где λ – длина волны соответствующего перехода, n_o – показатель преломления для обыкновенного луча, который вычислялся из уравнения Зельмеера для кристалла вольфрамата свинца, которое имеет вид:

$$n_o^2 = 4.724 + \frac{0.087}{\lambda^2 - 0.073} \quad (5)$$

Значения длин волн λ в уравнении(5) берётся в мкм. Вычисленные значения n_o представлены в таблице 6.

Таблица 6. Значения показателя преломления n_o для обыкновенного луча в кристалле $PbWO_4$

λ , мкм	n_o
0.378	2.443
0.406	2.381
0.451	2.322
0.478	2.299
0.521	2.272
0.542	2.262
0.652	2.230
0.801	2.208
0.982	2.196
1.539	2.182

В связи с малой концентрацией примесных ионов эрбия в исследуемых кристаллах вольфраматов свинца, различия в значениях показателя преломления чистого и легированного образцов определяются точностью измерения длины волны электромагнитного излучения, в то время как изменение показателя преломления имеет на порядок меньшую величину. Поэтому уравнение Зельмеера для кристалла вольфрамата свинца берётся без уточняющих поправок.

Таблица 7. Вычисленные значения вероятностей переходов между мультиплетами ионов Er^{3+} : PWO

Переход	λ , нм	PbWO ₄ : Er, ат. 0.31%	PbWO ₄ : Er, ат. 0.37%	PbWO ₄ : Er, ат. 0.45%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1539	104.4	134.0	138.1
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2751	22.6	27.9	29.3
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	987	225.6	273.6	279.6
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4442	1.1	1.3	1.5
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1699	35.4	48.6	48.5
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	807	226.6	251.5	304.1
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1957	95.9	117.5	120.0
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1143	130.1	147.9	167.1
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	656	1.9×10^3	2.2×10^3	2.6×10^3
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1670	61.2	76.7	83.1
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3196	0.4	0.6	0.6
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1214	30.1	40.5	41.2
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	842	348.7	483.1	479.1
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545	922.2	1.3×10^3	1.3×10^3

Рост значений вероятностей переходов между мультиплетами эрбия при увеличении его концентрации в кристаллах вольфраматов свинца, связан с резким возрастанием параметра Ω_2 в данном концентрационном ряду активированных кристаллов. В работе [10] указано, что параметр Ω_2 редкоземельного иона чрезвычайно чувствителен к степени асимметрии окружающего его кристаллического поля. Значит изменение параметра Ω_2 связано с нарушением регулярной структуры кристалла, вызванного большой разницей ионных радиусов (около 25%) свинца и эрбия. Поэтому, число оптических центров Er^{3+} , имеющих симметрию окружения ниже S_4 , возрастает с увеличением концентрации примесных ионов.

Чем больше вероятность спонтанных переходов, тем меньше среднее время жизни атома в возбужденном состоянии. Вероятность спонтанного излучения и излучательное время жизни τ_r , зависят друг от друга следующим образом:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')} \quad (6)$$

суммирование проводится по всем нижележащим уровням J' .

Вероятность спонтанного излучения тесно связана с параметром – коэффициентом ветвления люминесценции, который определяет количественное соотношение распределения переходов между каналами излучения и имеет следующий вид:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J') \cdot \tau_r \quad (7)$$

Таблица 8. Вычисленные значения коэффициентов ветвления люминесценции и радиационные времена возбужденных мультиплетов Er^{3+} : PWO

Переход	λ , нм	PbWO ₄ : Er ³⁺ , ат. 0.31%	PbWO ₄ : Er ³⁺ , ат. 0.37%	PbWO ₄ : Er ³⁺ , ат. 0.45%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1539	100	100	100
$\tau_r ^4I_{13/2}$		9.6×10^{-3}	7.5×10^{-3}	7.2×10^{-3}
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2751	9.1	9.2	9.5
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	987	90.9	90.8	90.5
$\tau_r ^4I_{11/2}$		4.0×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.2×10^{-3}
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4442	0.4	0.4	0.4
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1699	13.5	16.1	13.7
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	807	86.1	83.4	85.9
$\tau_r ^4I_{9/2}$		3.8×10^{-3}	3.3×10^{-3}	2.8×10^{-3}
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1957	4.5	4.7	4.2
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1143	6.1	5.9	5.8
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	656	89.4	89.4	90.0
$\tau_r ^4F_{9/2}$		5×10^{-4}	4×10^{-4}	4×10^{-4}
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1670	4.5	4.1	4.4
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3196	0.1	0.1	0.1
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1214	2.2	2.3	2.2
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	842	25.6	25.7	25.6
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545	67.7	68.0	67.7
$\tau_r ^4S_{3/2}$		7×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}

В исследуемом концентрационном ряду активированных эрбием кристаллов вольфрамата свинца наблюдается уменьшение среднего времени жизни оптических центров в возбужденном состоянии, которое,

по-видимому, связано с возрастающей дефектностью кристаллов. В то время как коэффициенты ветвления люминесценции остаются независимыми от концентрации Er^{3+} . Поэтому, можно предположить, что в исследуемых кристаллах, при данных концентрациях примесных ионов Er^{3+} , практически не образуется парных оптических центров. Суммарный коэффициент ветвления люминесценции, при релаксации энергии с некоторых возбуждённых мультиплетов, имеет вероятность больше 100%. Это связано с погрешностью измерений данной величины.

Сечение испускания σ_p энергетического уровня примесного иона, наряду с временем жизни возбужденного состояния τ_r , являются основными параметрами при расчете спектрально-кинетических параметров твердотельного лазера.

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n_0^2 c \tau_r \Delta\lambda}, \quad (8)$$

где, β – соответствующий коэффициент ветвления люминесценции, n_0 – показатель преломления среды, c – скорость света, τ_r – излучательное время жизни уровня, $\Delta\lambda$ – ширина линии испускания на половине ее максимума интенсивности.

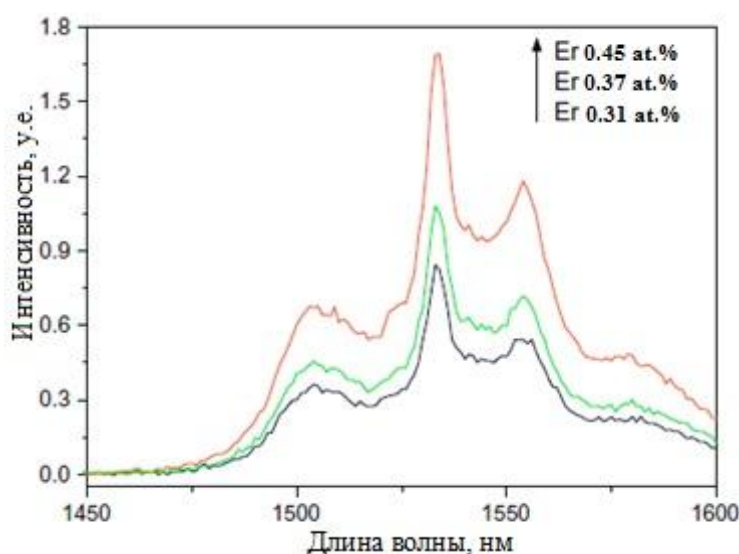


Рисунок 3. Спектры испускания Er^{3+} :PWO при возбуждении лазерным диодом с длиной волны излучения 980 нм [4]

Значение величин сечения испускания σ_p и радиационного времени жизни τ_r примесного иона зависит от ряда аспектов, сопутствующих росту кристалла. Структурный аспект учитывает влияние параметров решетки и симметрии окружения активного центра. Спектральный аспект учитывает влияние концентрации активатора на значения вероятностей излучательных переходов. Поэтому эффективные сечения для неоднородно-уширенных спектральных линий могут существенно отличаться в разных кристаллических матрицах [11].

Таблица 9. Ширины линий люминесценции и сечения испускания Er^{3+} перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

$\text{PbWO}_4: \text{Er}^{3+}$, ат. %	Ширина линии, нм	Сечение испускания, см^2
0.31	30.2	5.4×10^{-21}
0.37	31.3	6.7×10^{-21}
0.45	30.8	7.0×10^{-21}

Понижение симметрии окружения Er^{3+} снимает вырождение уровней энергии оптического центра, и, как указывалось выше, увеличивает вероятность переходов между мультиплетами ионов эрбия, что обуславливает увеличение значения сечения испускания. Исходя из этого, можно заключить, что возрастание значения сечения испускания ионов Er^{3+} при увеличении их концентрации в исследуемых кристаллах PbWO_4 , связано с одновременно возрастающим числом оптических центров, имеющих симметрию окружения ниже S_4 .

Заключение

Из спектров поглощения кристаллов $\text{Er}^{3+}: \text{PWO}$, с атомными концентрациями эрбия 0.31, 0.37 и 0.45%, вычислены значения измеренных и рассчитанных значений сил осцилляторов переходов из основного состояния $\frac{{}^4I_{15}}{2}$ иона эрбия на его возбуждённые мультиплеты:

${}^4G_{11/2}$, ${}^4G_9/2$, ${}^4F_5/2$, ${}^4F_7/2$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_3/2$, ${}^4F_9/2$, ${}^4I_9/2$, ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$. По методу Джадда – Офельта определены параметры интенсивности ионов Er^{3+} в кристаллах PbWO_4 , при концентрациях эрбия 0.31, 0.37 и 0.45%, которые принимают значения: $\Omega_2 = 7.30$, $\Omega_4 = 0.88$, $\Omega_6 = 0.29$; $\Omega_2 = 8.14$, $\Omega_4 = 0.97$, $\Omega_6 = 0.40$ и $\Omega_2 = 8.50$, $\Omega_4 = 1.18$, $\Omega_6 = 0.40$ соответственно.

Показано, что увеличение значения параметра интенсивности Ω_2 в концентрационном ряду кристаллов Er^{3+} : PWO ат. 0.31, 0.37 и 0.45%, связано с нарушением регулярной структуры кристаллической решётки и понижением точечной симметрии ближайшего окружения примесного иона, то есть существованием оптических центров Er^{3+} , имеющих симметрию окружения ниже S_4 .

Список литературы

- 1 Блистанов А.А., Якимова И.О. Механизм люминесценции кристаллов вольфрамовых двухвалентных ионов // Тезисы докладов Второй Международной конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика 21 - го века», посвященной памяти М.П. Шаскольской. - М., МИСиС, - 2003.
- 2 Зверев П.Г. ВКР активные кристаллы и разработка ВКР-преобразователей на их основе: дис. док.физ.-мат. наук: 01.04.21 / П.Г. Зверев, инст. общ. физ. им. Прохорова. – Москва, 2008. – 328 с.
- 3 Якимова И.О. Люминесценция кристаллов вольфрамовых двухвалентных элементов и свинца: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / И.О. Якимова, гос. техн. унив. «Московский институт стали и сплавов». – Москва, 2008. – 169 с.
- 4 Bridgman crystal growth and spectral properties of Er doped PbWO_4 as stimulated Raman crystals / Wei Xiong, Liang Chen, FeiyunGuo etc // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34. – p. 1246-1250.
- 5 Visible up-conversion luminescence in Er^{3+} -doped PbWO_4 single crystals / Yanlin Huang, Hyo Jin Seo, Yu Yang etc // Materials Chemistry and Physics – 2005. – Vol. 91. – p. 424-430
- 6 Пржевуский А.К. Конденсированные лазерные среды / А.К. Пржевуский, Никоноров Н.В. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2009. – 147 с.

7 Интенсивность f-f-переходов редкоземельных ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната / И.А. Белова, Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько и др. // физика твердого тела. – 2008. – том 50. – вып. 9. – с. 1552 – 1558.

8 Carnell W.T. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. / W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne // J. Chem.Phys. – 1965 - Vol. 42. - № 11. p. 3797-3806.

9 Correlation between ^{151}Eu Mössbauer isomer shift and Judd – Ofelt Ω_6 parameters of Nd^{3+} ions in phosphate and silicate laser glasses / S. Tanabe, T. Hanada, T. Ohyagi etc. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. - № 14. – P. 10591-10594.

10 Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in alkali-metal borate glasses / S. Tanabe, T. Ohyagi and N. Soga // PHYSICAL REVIEW B. 1992. – vol 46. - № 6. – p. 3305-3310.

11 Кузьмичева Г.М. «Структурная обусловленность свойств». Часть III. «Кристаллохимия лазерных кристаллов»- М.: МИТХТ. 2004 г. – с. 80.

References

1 Blistanov A.A., Jakimova I.O. Mehanizm ljuminescencii kristallov vol'framatov dvuhvalentnyh ionov // Tezisy dokladov Vtoroj Mezhdunarodnoj konferencii po fizike kristallov «Kristallofizika 21 - go veka», posvjashhennoj pamjati M.P. Shaskol'skoj. - M., MISiS, - 2003.

2 Zverev P.G. VKR aktivnye kristally i razrabotka VKR-preobrazovatelej na ih osnove: dis. dok. fiz.-mat. nauk: 01.04.21 / P.G. Zverev, inst. obshh. fiz. im. Prohorova. – Moskva, 2008. – 328 s.

3 Jakimova I.O. Ljuminescencija kristallov vol'framatov dvuhvalentnyh jelementov i svinca: dis. kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.10 / I.O. Jakimova, gos. tehn. univ. «Moskovskij institut stali i splavov». – Moskva, 2008. – 169 s.

4 Bridgman crystal growth and spectral properties of Er doped PbWO_4 as stimulated Raman crystals / Wei Xiong, Liang Chen, Feiyun Guo etc // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34. – p. 1246-1250.

5 Visible up-conversion luminescence in Er^{3+} -doped PbWO_4 single crystals / Yanlin Huang, Hyo Jin Seo, Yu Yang etc // Materials Chemistry and Physics – 2005. – Vol. 91. – p. 424-430

6 Przhevuskij A.K. Kondensirovannye lazernye sredy / A.K. Przhevuskij, Nikonorov N.V. – SPb.: SPbGU ITMO, 2009. – 147 s.

7 Intensivnost' f-f-perehodov redkozemel'nyh ionov Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ v kristallah kal'cii-niobij-gallievogo granata / I.A. Belova, F.A. Bol'shikov, Ju.K. Voron'ko i dr. // fizika tverdogo tela. – 2008. – tom 50. – vyp. 9. – s. 1552 – 1558.

8 Carnell W.T. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. / W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne // J. Chem. Phys. – 1965 Vol. 42. № 11. p. 3797-3806.

9 Correlation between ¹⁵¹Eu Mössbauer isomer shift and Judd – Ofelt Ω_6 parameters of Nd³⁺ ions in phosphate and silicate laser glasses / S. Tanabe, T. Hanada, T. Ohyagi etc. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. № 14. – P. 10591-10594.

10 Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in alkali-metal borate glasses / S. Tanabe, T. Ohyagi and N. Soga // PHYSICAL REVIEW B. 1992. – vol 46. - № 6. – p. 3305-3310.

11 Kuz'micheva G.M. «Strukturnaja obuslovlennost' svojstv». Chast' III. «Kristallohimija lazernyh kristallov»- M.: MITHT. 2004 g. – с. 80.