

УДК 548.3 538.91

**СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
СИЛИКАТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ СО
СТРУКТУРОЙ АПАТИТА**Исаев Владислав Андреевич
д.физ.-мат. н., профессорКопытов Геннадий Филиппович
д.физ.-мат. н., профессорЛебедев Андрей Валерьевич
инженерПлаутский Павел Геннадьевич
инженер
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Методом Чохральского выращены монокристаллы $\text{CaGd}_{4-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ce}_z(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, проанализированы концентрационные зависимости кинетик затухания люминесценции уровней $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} , проведен рентгеноструктурный анализ этих кристаллов. Показано, что по результатам стереоатомного анализа появляется возможность оценить времена жизни уровней, т.е. предсказать вероятности мультипольных взаимодействий

Ключевые слова: СТРУКТУРА АПАТИТА, ПОЛУТОРОМИКРОННЫЙ ЛАЗЕР, КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, СТЕРЕОАТОМНЫЙ АНАЛИЗ

UDC 548.3 538.91

**STRUCTURE AND SPECTRAL-
LUMINESCENT PROPERTIES OF THE
SILICATES OF RARE EARTHS WITH
APATITE STRUCTURE**Isaev Vladislav Andreevich
Dr.Sci.Phys.-Math., professorKopytov Gennadiy Filippovich
Dr.Sci.Phys.-Math., professorLebedev Andrey Valeryevich
engineerPlautskiy Pavel Gennadyevich
engineer
Kuban State University, Krasnodar, Russia

$\text{CaGd}_{4-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ce}_z(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ single crystals were grown by the Czochralski method, the concentration dependence of the luminescence decay kinetics of the levels $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ and $^4\text{I}_{13/2}$ ions Er^{3+} and X-ray analysis conducted for these crystals. By the results of stereo atomic analysis, it is shown that there is possible to estimate the lifetimes of levels, i.e. predict the probability of multipole interactions

Keywords: APATITE STRUCTURE, ONE-AND-A-HALF MICRON LASER, LUMINESCENCE DECAY KINETICS, STEREO ATOMIC ANALYSIS

К числу нерешенных проблем оптического материаловедения следует отнести отсутствие до настоящего времени твердотельных 1,5 мкм лазеров на основе кристаллических сред, активированных ионами эрбия. Эффективные лазеры созданы лишь на базе содержащих эрбий неорганических стекол. Отмеченная проблема связана с особенностью структуры энергетических уровней иона эрбия. За 1,5 мкм генерацию ответственен переход $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, для реализации эффективной генерации на указанном переходе необходимо быстрое заселение верхнего лазерного уровня $^4\text{I}_{13/2}$. Эффективная же накачка ионов эрбия возможна лишь на уровень $^4\text{I}_{11/2}$, расположенный непосредственно над верхним лазерным уровнем. В стеклообразных матрицах быстрая доставка возбуждения на

${}^4I_{13/2}$ осуществляется за счет эффективной многофононной релаксации. При этом в стеклах оптимального состава высокая скорость внутрицентрового тушения уровня ${}^4I_{11/2}$ с заселением ${}^4I_{13/2}$ сочетается с высоким квантовым выходом люминесценции с верхнего лазерного уровня ${}^4I_{13/2}$. Этого не удается добиться для кристаллических сред. Например, в широко распространенных кристаллах алюмоиттриевого граната время жизни уровня ${}^4I_{11/2}$ слишком велико (составляет 1мс), в кристаллических боратах с протяженным фононным спектром высокая скорость термализации наблюдается как для уровня ${}^4I_{11/2}$, так и для уровня ${}^4I_{13/2}$. Нами предпринята попытка уменьшить время жизни уровня ${}^4I_{11/2}$ (следовательно, увеличить скорость доставки возбуждения на верхний лазерный уровень) и при этом сохранить радиационное время жизни ${}^4I_{13/2}$ за счет введения дополнительных примесей, избирательно тушащих предлазерный уровень. Достижение оптимальных скоростей заполнения и опустошения уровней энергии эрбия предполагает отыскание матриц, обеспечивающих определенные сочетания скоростей внутрицентровых излучательных и безызлучательных переходов. Объектом нашего внимания явились кристаллические силикаты со структурой апатита. Данные матрицы, во-первых, характеризуются фононным спектром, занимающим промежуточное положение между кристаллическими алюминатами и боратами, во-вторых, являются изоморфными для редкоземельных активаторов.

Монокристаллы $\text{CaGd}_{4-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ce}_z(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ($\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}:\text{CGS}$) для исследований спектрально-люминесцентных свойств соответствующих составов были выращены методом Чохральского из иридиевых тиглей. В качестве исходных компонент были использованы химические реактивы высоких квалификаций [1-3].

Температура плавления кристаллов CGS в зависимости от наличия активаторов составляла 1900 – 1950 °С. Для стабилизации трёхвалентного

состояния ионов церия создавали восстановительную атмосферу. Для этого небольшие элементы спектрального графита помещали в горячую зону ростовой камеры, заполненной аргоном. Размеры полученных монокристаллических слитков составляли 10-15 мм в диаметре и до 52 мм в длину. Измерения и эксперименты проводили на монокристаллах $\text{CaGd}_{4-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ce}_z(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ соответствующих составов.

Кристаллы были без внутренних включений, хорошего оптического качества. Из слитков вырезались пластины площадью $5 \times 7 \text{ мм}^2$ и толщиной от 0.3 мм, для люминесцентных исследований, до 3-5 мм – для исследований спектров поглощения. Ось “с” лежала в плоскости пластины, ориентировка производилась по известной методике [4], с использованием гелий-неонового лазера в качестве источника света. После оптических исследований некоторые кристаллы подвергались рентгеноструктурному анализу.

Коэффициенты вхождения для ионов Yb^{3+} , Er^{3+} и Ce^{3+} в CGS определялись путем изучения зависимости коэффициента поглощения в соответствующем диапазоне длин волн от длины закристаллизованной массы вдоль кристаллического слитка [5]. Коэффициенты вхождения ионов Yb^{3+} , Er^{3+} и Ce^{3+} в кристалл CGS оказались близки и составили 0.55-0.65.

Плотность кристаллов определялась методом гидростатического взвешивания. Для кристалла $\text{Yb}_{0.3}:\text{CGS}$ плотность составила 6.18 г/см^3 , а концентрация активатора – $3.9 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, которая определялась при помощи выражения $N = 0.6 \cdot a \cdot 3.9 \times 10^{21}$, где a – стехиометрический коэффициент активатора, 0.6 – среднее значение коэффициента вхождения.

Исследования [6-9] показали, что кинетики люминесценции уровня ${}^4\text{I}_{11/2} \text{ Er}^{3+}$ в кристаллах $\text{Er,Ce}:\text{CGS}$ представляют собой кривые с разгоранием (рисунок 1). Возбуждение люминесценции кристаллов

осуществляется через уровень ${}^4S_{3/2}$ (рисунок 2), поэтому разгорание люминесценции ${}^4I_{11/2}$ объясняется тем, что после заселения уровня ${}^4S_{3/2}$, энергия возбуждения попадает на уровень ${}^4I_{11/2}$ со скоростью распада вышележащих уровней: ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$ и ${}^4I_{9/2}$. Как показывают измерения, время жизни уровня ${}^4S_{3/2}$ в Er,Ce:CGS составляет несколько микросекунд, в то время как люминесценция уровней ${}^4F_{9/2}$ и ${}^4I_{9/2}$ затухает менее чем 0.5 мкс. Исходя из этого следует предположить, что скорость разгорания уровня ${}^4I_{11/2}$ практически определяется скоростью распада уровня ${}^4S_{3/2}$.

Кривые затухания люминесценции образцов Er_{0.05}:CGS, Er_{0.045}Ce_{0.4}:CGS и Er_{0.04}Ce_{0.8}:CGS с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er³⁺ представлены на рисунке 3 в логарифмических координатах. Кинетики распада люминесценции образца Er_{0.05}:CGS имеют вид, близкий к экспоненциальному, а в кристаллах с церием скорость затухания люминесценции увеличивается, и форма кривых отклоняется от экспоненциальной.

Параметры затухания люминесценции уровня ${}^4I_{13/2}$ Er³⁺ были получены путем анализа кривых затухания люминесценции кристаллов Er_{0.05}:CGS, Er_{0.045}Ce_{0.4}:CGS и Er_{0.04}Ce_{0.8}:CGS (рисунок 4).

Результаты измерений эффективных времен затухания люминесценции уровней ${}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ иона Er³⁺ в кристаллах Er,Ce:CGS приведены в таблице 1.

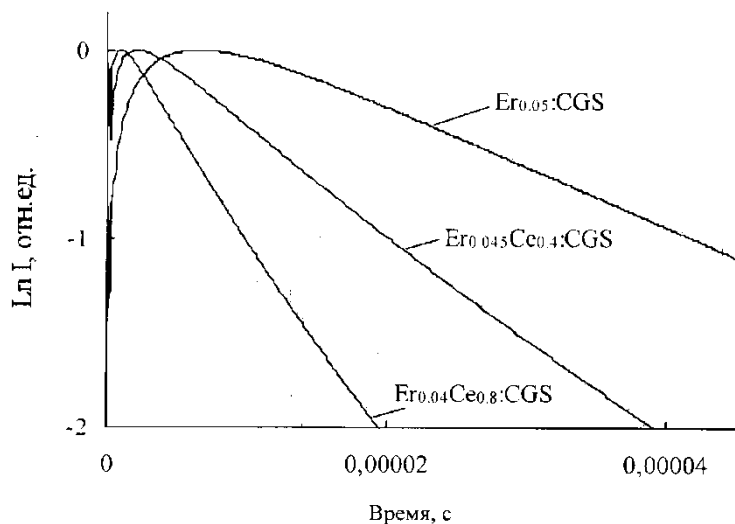


Рисунок 1. Кривые затухания люминесценции $I = 970$ нм образцов Er,Ce:CGS (длина волны возбуждения 532 нм)

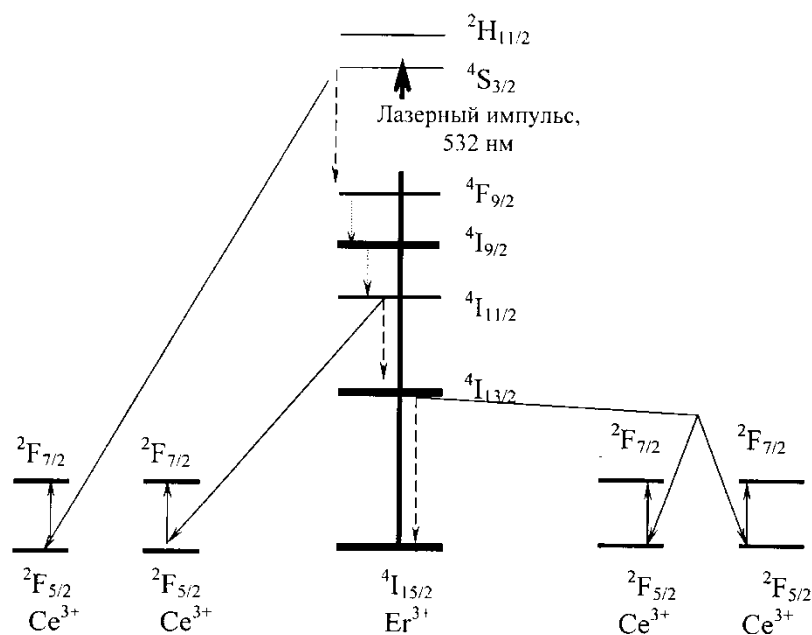


Рисунок 2. Энергетические уровни ионов Er^{3+} и Ce^{3+} и их взаимодействие в кристаллах CGS.

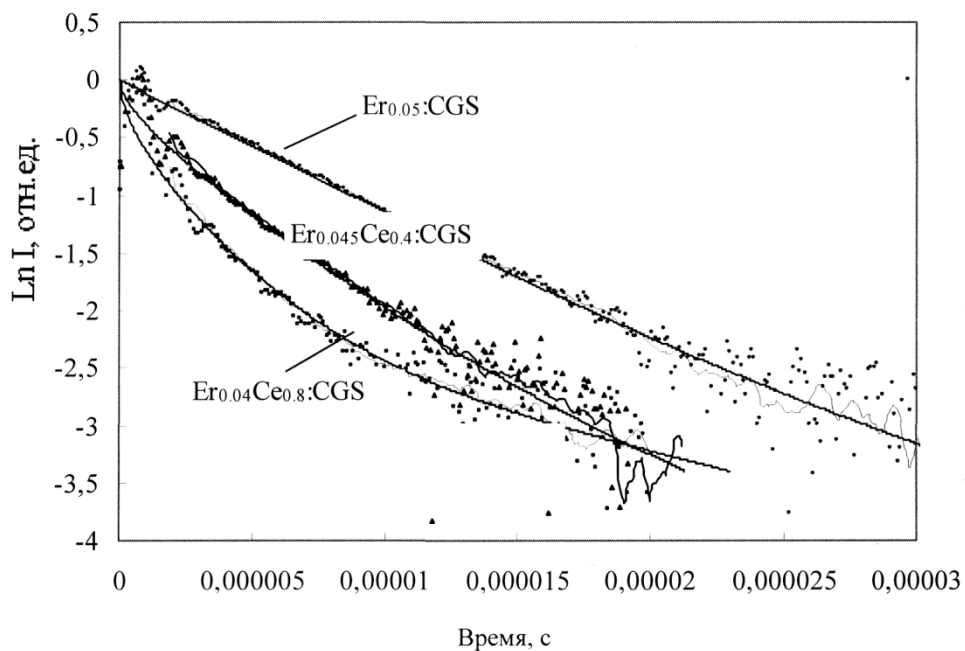


Рисунок 3. Кривые затухания люминесценции $I = 550$ нм образцов Er,Ce:CGS (длина волны возбуждения 532 нм).

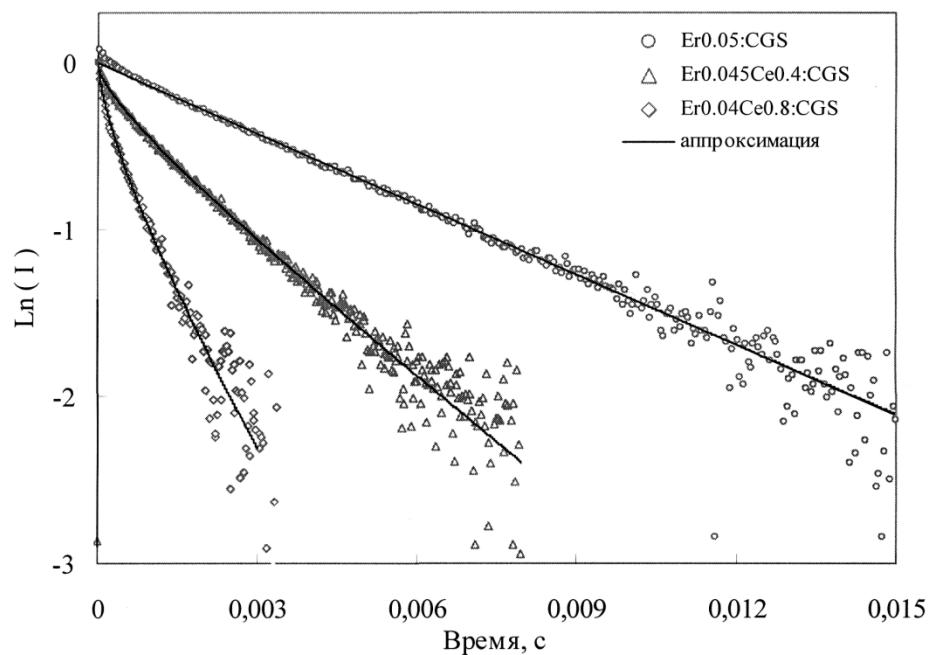


Рисунок 4. Кривые затухания люминесценции $I \approx 1.5$ мкм образцов Er,Ce:CGS (длина волны возбуждения 532 нм)

Таблица 1. Эффективные времена затухания люминесценции уровней $^4S_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $Er,Ce:CGS$

Монокристалл	t_{cp} , мкс		
	$^4S_{3/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{13/2}$
$Er_{0.05}:CGS$	3.76	13.61	3150
$Er_{0.045}Ce_{0.4}:CGS$	1.54	3.33	1270
$Er_{0.04}Ce_{0.8}:CGS$	0.63	0.59	311

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что средние времена жизни уровней $^4S_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ снижаются вследствие безызлучательного взаимодействия $Er \rightarrow Ce$; в частности, время жизни предлазерного уровня $^4I_{11/2}$ снижается с 13.61 мкс в $Er_{0.05}:CGS$, до 3.33 мкс в $Er_{0.045}Ce_{0.4}:CGS$ и до 0.59 мкс в $Er_{0.04}Ce_{0.8}:CGS$. Таким образом, путем введения церия удастся снизить эффективное время жизни уровня $^4I_{11/2} Er^{3+}$ до величины, близкой ко времени жизни этого уровня в лазерных эрбиевых стеклах. Однако одновременно с тушением предлазерного происходит достаточно эффективное тушение лазерного уровня. Кривые затухания люминесценции становятся неэкспоненциальными, что обусловлено безызлучательными взаимодействиями ионов Er^{3+} с ионами Ce^{3+} .

Изучение эффективности тушения уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} показало, что изменение величины отношения квантовых эффективностей тушения уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} с изменением концентрации ионов Ce^{3+} обусловлено нелинейной зависимостью макропараметров от концентрации церия. Кроме того, квантовая эффективность тушения уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ иона эрбия в зависимости от концентрации церия в CGS растет неодинаково (рисунок 5). Поэтому можно сделать вывод о том, что существует область концентраций, в которой соотношение квантовых эффективностей тушения $h_{13/2}/h_{11/2}$ будет оптимальным для эффективной работы полуторамикронного лазера.

Задача получения эффективной генерации в Yb,Er,Ce:CGS состоит в оптимизации состава лазерной среды, поскольку с ростом концентрации Ce^{3+} ,

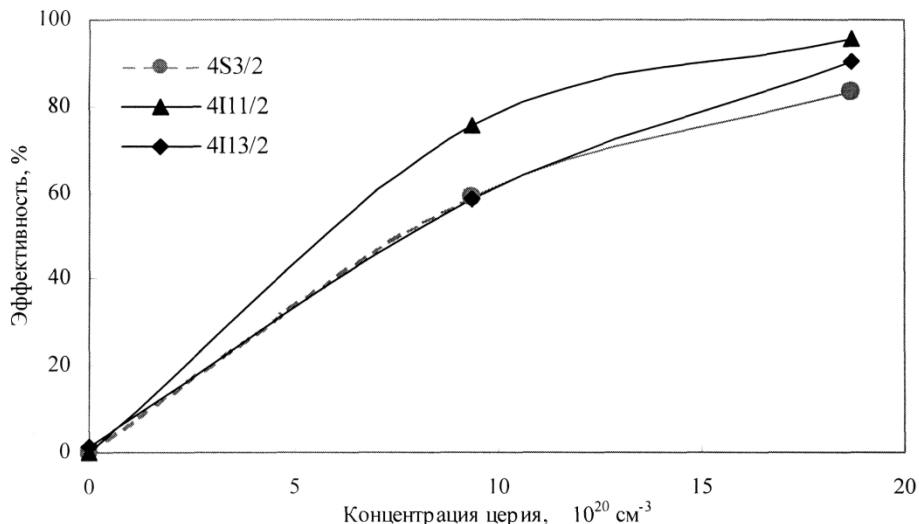


Рисунок 5. Диаграмма зависимости квантовой эффективности тушения Er^{3+} уровней $4S_{3/2}$, $4I_{11/2}$ и $4I_{13/2}$ от концентрации ионов церия

с одной стороны, растёт скорость заселения лазерного уровня ($4I_{13/2}$) за счет тушения предлазерного уровня ($4I_{11/2}$), а с другой стороны, уменьшается эффективное время жизни и, соответственно, населённость лазерного уровня.

Люминесцентное время жизни Yb^{3+} в CGS уменьшается с ростом концентрации примесных ионов. Авторы работ [10-16] считают, что в данном случае происходит тушение люминесценции иттербия неконтролируемыми примесями или дефектными центрами неизвестной природы. Кинетические параметры кривых затухания люминесценции приведены в таблице 2, где τ_{Yb} - измеряемое время жизни ионов Yb^{3+} , τ_1 - время разгорания, γ - макропараметр донор-акцепторного взаимодействия. Результаты, приведенные в таблице 2, показывают, что макропараметр переноса энергии от ионов иттербия к центрам неизвестной природы практически постоянен и остается малым (средняя величина для трёх

образцов $\gamma=6.15 \text{ с}^{-1/2}$), а время жизни уменьшается существенно. Следовательно, концентрация акцепторов остается практически постоянной, а основной причиной тушения люминесценции является

Таблица 2. Кинетические параметры кристаллов Yb,Ce:CGS.

Кристалл	$N_{Yb}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\tau_{Yb}, \text{ мкс}$	$W=1/\tau_{Yb}-1/\tau_{Yb}, \text{ с}^{-1}$	$\gamma, \text{ с}^{-1/2}$	$\tau_1, \text{ мкс}$
Yb _{0.03} :CGS	7.0	847	97.5	6.27	5.08
Yb _{0.23} :CGS	53.2	522	832	6.68	4.96
Yb _{0.3} :CGS	70.2	475	1021	5.45	5.12
Yb _{0.22} ,Ce _{0.4} :CGS	51.5	499	920	6.72	5.01
Yb _{0.21} ,Ce _{0.8} :CGS	49.1	459	1095	6.38	4.89

миграция энергии по возбужденным уровням ионов Yb³⁺ к стокам – неконтролируемым дефектам.

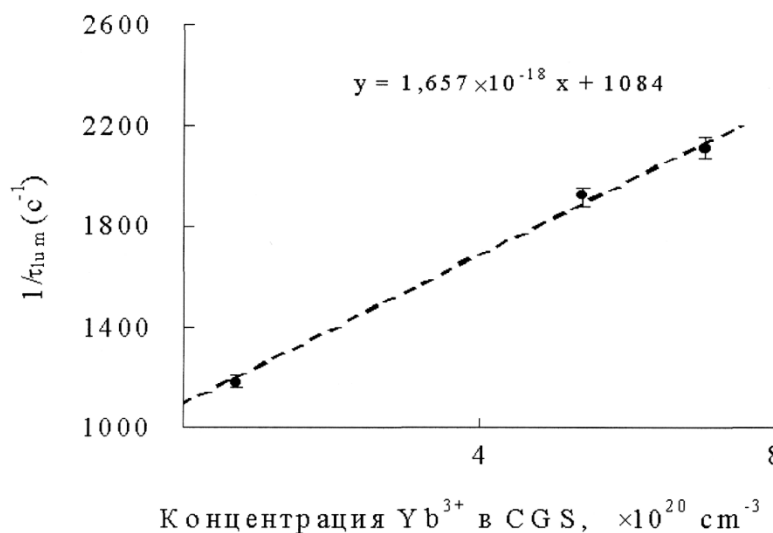


Рисунок 6. Зависимость обратного времени жизни люминесценции ($1/t$) от концентрации иттербия (N_{Yb}) в кристаллах Yb:CGS

Зависимость вероятности люминесцентного распада $W_{Yb} = 1/\tau_{Yb}$ от концентрации примесных ионов Yb³⁺ линейна (см. рисунок 6). Путем

экстраполяции этой зависимости к нулевой концентрации определено радиационное время жизни ионов Yb^{3+} в кристалле CGS - 923 мкс.

Следует отметить, что широкая полоса люминесценции ионов Yb^{3+} в CGS создаёт предпосылки для получения хорошего перекрытия спектров люминесценции Yb^{3+} и поглощения ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ Er^{3+} и, как следствие, эффективного переноса энергии $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$.

Введение в кристаллы Yb:CGS примеси ионов Ce^{3+} приводит к дополнительному снижению времени затухания люминесценции Yb^{3+} . В монокристаллах Yb:CGS и Yb,Ce:CGS наблюдается тушение люминесценции Yb^{3+} собственными и примесными дефектами. В кристаллах Yb,Ce:CGS происходит тушение люминесценции иттербия на ионах церия или сопутствующих его введению дефектах. Эффективность этого процесса в основном определяется развитой миграцией энергии по ионам Yb^{3+} .

Оценка среднего времени релаксации в канале ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$ по данным, приведенным на рисунке 7, в кристаллах $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.03}\text{:CGS}$ и $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.03}\text{Ce}_{0.8}\text{:CGS}$ приводит к значениям 16.7 и 0.4 мкс, что хорошо коррелирует с приведенными ранее значениями – 13.6 и 0.59 мкс для кристаллов $\text{Er}_{0.05}\text{:CGS}$ и $\text{Er}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{:CGS}$. На рисунке 8 для сравнения приведены кинетики люминесценции эрбия на длине волны 1.5 мкм в монокристаллах $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.03}\text{:CGS}$ и $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.03}\text{Ce}_{0.8}\text{:CGS}$ (длина волны возбуждения 1064 нм).

Как было отмечено ранее, именно высокое время жизни уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ в кристаллах определяет низкую эффективность кристаллических полуторамикронных лазеров, поскольку приводит к возникновению ряда нежелательных процессов, большая часть которых нелинейно зависит от концентрации доноров (Yb^{3+}) и плотности накачки. Поэтому достигаемое

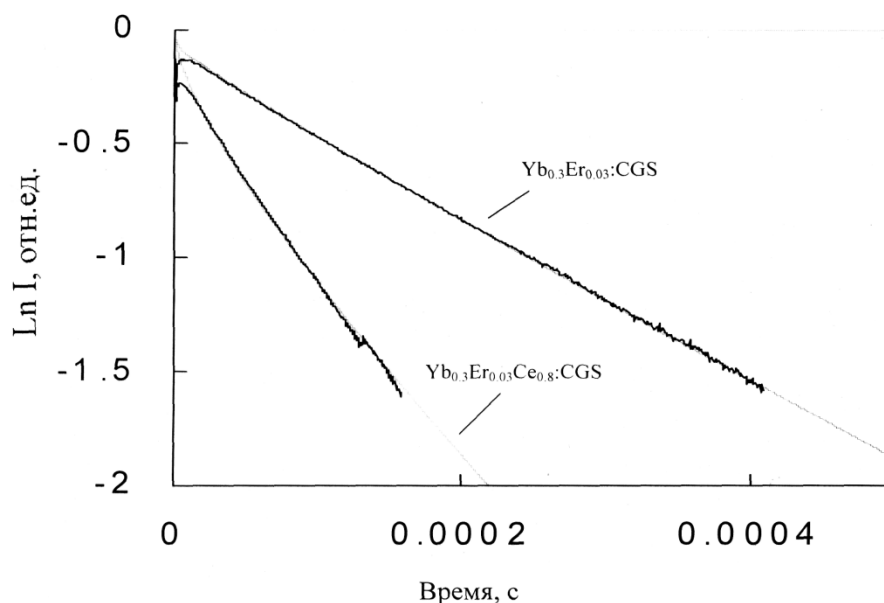


Рисунок 7. Кинетики люминесценции монокристаллов $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.03}:\text{CGS}$ и $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.03}\text{Ce}_{0.8}:\text{CGS}$ (длина волны возбуждения 1064 нм, длина волны регистрации 980 нм).

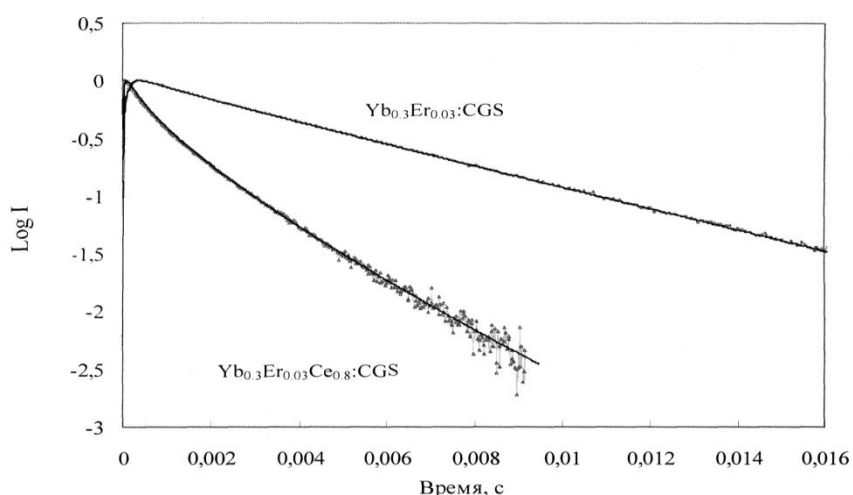


Рисунок 8. Кинетики люминесценции эрбия на длине волны 1.5 мкм в монокристаллах $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.03}:\text{CGS}$ и $\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.03}\text{Ce}_{0.8}:\text{CGS}$ (длина волны возбуждения 1064 нм).

за счёт введения Ce^{3+} снижение населённости уровня $^4\text{I}_{11/2}$ более чем в шесть раз является тем важным обстоятельством, которое способствует эффективной работе полуторамикронного лазера на основе Yb,Er,Ce:CGS .

Рентгеноструктурный анализ кристаллов [3] (CGS1 ; $a=9.4309$ (10), $c=6.9014$ (7)) $\text{CaCe}_{0.20}\text{Er}_{0.36}\text{Gd}_{3.34}\text{O}_{13}\text{Si}_3\text{Yb}_{0.10}$, $\text{CaCe}_{0.80}\text{Er}_{0.04}\text{Gd}_{3.16}\text{O}_{13}\text{Si}_3$ (CGS2 ; $a=9.4460$ (5), $c=6.9247$ (3)), $\text{CaCe}_{0.40}\text{Er}_{0.05}\text{Gd}_{3.56}\text{O}_{13}\text{Si}_3$ (CGS3 ; $a=9.4238$ (3),

$c=6.9068$ (5)) был проведен на установке Bruker APEX II в МИЭС им. А.Н. Несмеянова АН РФ. Использовалось характеристическое излучение молибдена MoK_{α} с длиной волны $\lambda=0.71073$ Å и графитовый монохроматор. При обработке исходного массива экспериментальных интенсивностей использовалась программа SADABS [17]. Структуры решены прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены по F^2_{hkl} в анизотропном приближении. Уточнение заселенностей катионов лантанидов показало, что во всех случаях позиции катионов с сайт-симметрией C_s заняты атомами Gd, тогда как атомы Ca, Ce, Er, Yb замещают атомы Gd только в позиции с сайт-симметрией C_3 . Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL ver. 5.10 [18] и представлены в таблице 3.

Таблица 3. Координаты атомов в структурах I-III.

Атом		CGS1	CGS2	CGS3
Gd(1)	x	-0.24078(5)	-0.24125(7)	-0.24082(6)
	y	-0.23324(5)	-0.23307(7)	-0.23298(6)
	z	0.75	0.75	0.75
Si(1)	x	-0.3724(3)	-0.3719(4)	-0.3721(3)
	y	0.0283(3)	0.0288(4)	0.0282(3)
	z	0.75	0.75	0.75
O(1)	x	-0.4872(9)	-0.4875(11)	-0.4867(9)
	y	-0.1694(8)	-0.1686(11)	-0.1695(9)
	z	0.75	0.75	0.75
O(2)	x	-0.4746(8)	-0.4733(11)	-0.4732(8)
	y	0.1253(8)	0.1265(11)	0.1262(9)
	z	0.75	0.75	0.75
O(3)	x	-0.2493(6)	-0.2496(8)	-0.2494(6)
	y	0.0913(6)	0.0904(8)	0.0907(6)
	z	0.9373(7)	0.9357(10)	0.9372(8)
O(4)	x	0	0	0
	y	0	0	0
	z	0.75	0.75	0.75
Ca(1) :	x	-2/3	-2/3	-2/3
Gd(2) :	y	-1/3	-1/3	-1/3
Ce(1) :	z	0.99988(11)	1.00023(16)	1.00024(13)
Er(1) :	μ^*	0.50:0.17:0.10:0.18:0.05	0.50:0.08:0.40:0.02:0.00	0.50:0.28:0.20:0.02:0.0
Yb(1)				0

*Значение μ указывает степень заселенности соответствующей позиции атомами, указанными в колонке слева в той же последовательности.

Анализ данных, приведенных в таблице 3, показывает, что увеличение содержания церия ведет к увеличению параметров решетки и смещению атомов Gd(1), Si, O(1) и O(2) O(3) в плоскости xoy , а O(3) – вдоль всех осей. Атом O(4) своих координат не изменяет, позиция C_3 , занимаемая атомами Ca(1), Gd(2), Ce(1), Er(1) и Yb(1), претерпевает смещение только вдоль оси z . Допирование Yb снижает значение параметров ячейки, а смещение атомов происходит таким же образом, как и при замещении церием.

Результаты стереоатомного анализа известных соединений и кристаллов CGS1, CGS2 и CGS3 сведены в таблице 4.

Как известно, степень искажения координационной сферы позиций, замещаемых атомами лантаноидов, описывается двумя основными параметрами G_3 и D_a (G_3 – безразмерная величина, характеризующая степень сферичности полиэдра ВД и D_a – величина смещения ядра атома из центра тяжести его полиэдра ВД).

Таблица 4. Данные стереоатомного анализа для $CaLn_4(SiO_4)_3O$

Соединение	X	SC	КЧ	$V_{ПВД}, \text{Å}^3$	R_{sd}	G_3	D(CP)	D(VDP)
CaLa ₄ (SiO ₄) ₃ O	La1	C ₃	9	13.824	1.489	8.1050	0.072	0.009
	La2	C _s	7	14.474	1.512	8.2377	0.477	0.088
CaCe ₄ (SiO ₄) ₃ O	Ce1	C ₃	9	13.350	1.472	8.1104	0.126	0.065
	Ce2	C _s	7	13.074	1.461	8.2723	0.471	0.080
CaNd ₄ (SiO ₄) ₃ O	Nd1	C ₃	9	13.234	1.467	8.1092	0.094	0.003
	Nd2	C _s	7	13.643	1.482	8.2603	0.508	0.091
CGS1	Gd1	C ₃	9	12.716	1.448	8.1174	0.094	0.008
	Gd2	C _s	7	12.822	1.452	8.2277	0.528	0.093
CGS2	Gd1	C ₃	9	12.807	1.451	8.1173	0.095	0.007
	Gd2	C _s	7	12.966	1.457	8.2751	0.528	0.096
CGS3	Gd1	C ₃	9	12.723	1.448	8.1129	0.237	0.012
	Gd2	C _s	7	12.824	1.452	8.2818	0.535	0.096

Анализируя полученные результаты (таблица 4) и сравнивая их с данными измерений времен жизни лазерного и предлазерного уровней, можно сделать вывод о том, что увеличение концентрации церия ведет к

увеличению объема полиэдра Вороного-Дирихле и параметра G_3 и уменьшению смещения замещаемых атомов из центров тяжести координационного и ПВД полиэдров, что в свою очередь вызывает уменьшение времени жизни предлазерного и лазерного уровней.

Итак, поскольку изменение времени жизни с введением той или иной примеси связано с безызлучательными взаимодействиями между примесными центрами, а в нашем случае спектры поглощения и излучения примесных центров с изменением их концентрации не изменяются и отсутствует миграция энергии, то вероятность мультипольных взаимодействий пропорциональна концентрации акцепторной примеси (Ce). В свою очередь объем полиэдра Вороного-Дирихле также пропорционален концентрации примеси, следовательно, по результатам стереоатомного анализа появляется возможность оценить времена жизни уровней, т.е. предсказать вероятности мультипольных взаимодействий.

На рисунок 9 представлена зависимость времени жизни верхнего лазерного уровня ${}^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} от объема полиэдра Вороного-Дирихле.

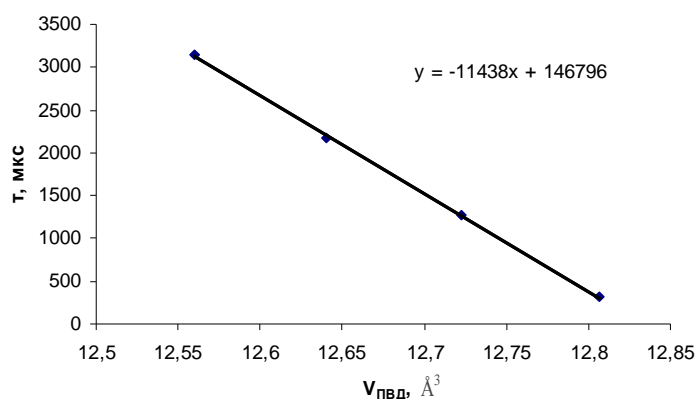


Рисунок 9. Зависимость времени жизни верхнего лазерного уровня ${}^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} от объема полиэдра Вороного-Дирихле.

Полученные результаты кристаллохимического анализа в сочетании с данными по кинетикам затухания люминесценции показывают, что их

совместное использование позволяет оптимизировать состав кристаллов CGS для полуторамикронной генерации.

Итак,

1. Впервые методом Чохральского выращены монокристаллы $\text{CaGd}_{4-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ce}_z(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ($\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}:\text{CGS}$), проанализированы концентрационные зависимости кинетик затухания люминесценции уровней $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} , проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов $\text{CaCe}_{0.20}\text{Er}_{0.36}\text{Gd}_{3.34}\text{O}_{13}\text{Si}_3\text{Yb}_{0.10}$, $\text{CaCe}_{0.80}\text{Er}_{0.04}\text{Gd}_{3.16}\text{O}_{13}\text{Si}_3$ и $\text{CaCe}_{0.40}\text{Er}_{0.05}\text{Gd}_{3.56}\text{O}_{13}\text{Si}_3$.

2. Показано, что увеличение концентрации церия приводит к снижению времени затухания люминесценции уровней $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах Er,Ce:CGS вследствие безызлучательного взаимодействия $\text{Er} \rightarrow \text{Ce}$, а допирование Yb увеличивает время затухания люминесценции лазерного уровня $^4\text{I}_{13/2}$.

3. Доказано, что по результатам стереоатомного анализа появляется возможность оценить времена жизни уровней, т.е. предсказать вероятности мультипольных взаимодействий.

Литература

1. Lebedev V.A., Voroshilov I.V., Ignatiev B.V., Gavrilenko A.N., Isaev V.A., Pisarenko V.F. Crystal growth of $\text{CaGd}_{4-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ce}_z\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (Yb,Er,Ce:CGS) – potential laser media for generation 1.5 mkm emission and its spectroscopic and kinetic investigation. Abstracts of "Third International Conference "Single Crystal Growth, Strength Problems, and Heat-Mass Transfer" (ICSC-99 Obninsk, September, 21-24, 1999), Obninsk 1999, p.88-89

2. Ворошилов И.В., Лебедев В.А., Аванесов А.Г., Писаренко В.Ф., Игнатъев Б.В., Исаев В.А., Гавриленко А.Н., Саакян А.В., Ключко Е.В., Несынов А.С., Галуцкий В.В. Новые кристаллические материалы для безопасных для зрения, экологически чистых полуторамикронных лазеров. Материалы региональной научно-практической

конференции «Здравоохранение. Медицина.Здоровье» г. Геленджик, 16-18 августа 2000 г., Краснодар, 2000, с.41-43

3. Исаев В.А., Лебедев В.А., Вологжанина А.В., Саакян А.В. Кинетики затухания люминесценции, структурный и кристаллохимический анализ соединений $\text{CaGd}_{4-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ce}_z(\text{SiO}_4)_3\text{O}$. В кн.: Материалы XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар. 2008. с. 204-210.

4. Шаскольская М.П. Кристаллография. М., Высшая школа, 1976, с.236-245.

5. Kuleshov N. V., Mikhailov V. P., Minkov B. I., Danger T., Sandrock T., Huder G. Spectroscopy, excited-state absorption and stimulated emission in Pr^{3+} -doped Gd_2SiO_5 and Y_2SiO_5 crystals. //Journal of Luminescence.1997. № 71. P. 27–35.

6. Рябцев Н.Г. Материалы квантовой электроники. М. Советское радио, 1973, 384 стр., с.71-73.

7. Лебедев В.А., Ворошилов И.В., Исаев В.А., Гавриленко А.Н., Аванесов А.Г., Игнатъев Б.В. Перенос энергии электронного возбуждения Er^{3+} - Ce^{3+} в монокристаллах $\text{CaGd}_{4-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Ce}_z\text{Si}_3\text{O}_{13}$ - кристаллических матрицах для твердотельных лазеров полуторамикронного диапазона длин волн. Proceedings of "Sixth International Conference Actual problems of Solid State Electronics and Microelectronics" (Divnomorskoye, Russia, September, 6-11, 1999), Taganrog 1999, p.3

8. Voroshilov I.V., Lebedev V.A., Ignatiev B.V., Gavrilenko A.N., Isaev V.A., Pisarenko V.F. Optical properties of $\text{CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (CGS) crystals with Er^{3+} used as 1.5 μm laser material. //Journal of Physics:Condensed Matter, Vol.12, Issue 18, 2000, pp.L287-L292

9. Lebedev V.A., Voroshilov I.V., Ignatiev B.V., Isaev V.A., Gavrilenko A.N., Pisarenko V.F. Quenching of erbium luminescence in $\text{Er,Ce:CaGd}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (Er,Ce:CGS) crystals. X-th International Conference on "Laser Optics", Technical Digest, St.-Petersburg, June 23-26, 2000, p.24

10. Lebedev V.A., Voroshilov I.V., Ignatiev B.V., Isaev V.A., Gavrilenko A.N., Pisarenko V.F. Spectroscopic and Kinetic Investigations of Erbium in $\text{Er,Ce:CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (Er,Ce:CGS) Crystals, International Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/IQEC) – Europe, Technical Digest, Paris, September, 2000, paper CWF30

11. Lebedev V.A., Voroshilov I.V., Ignatiev B.V., Avanesov A.G., Isaev V.A., Shestakov A.V. $\text{Yb:CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (Yb:CGS) as potential laser crystal for generation of 1.064 μm emission and its spectroscopic and kinetic investigations Collected Abstracts of "1999International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter" (ICL'99 August 23-17, Osaka, Japan), paper №PC1-6, p.69

12. Лебедев В.А., Ворошилов И.В., Игнатъев Б.В., Аванесов А.Г., Исаев В.А., Писаренко В.Ф., Шестаков А.В. Исследование спектрально-люминесцентных и кинетических свойств лазерных кристаллов $\text{CaGd}_{4-x}\text{Yb}_x\text{Ce}_y\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (Yb,Ce:CGS). Труды международной конференции аспирантов и студентов "Ломоносов-99" МГУ, апрель 1999г, изд-во МГУ, М. 1999, с.108-111.

13. Voroshilov I.V., Lebedev V.A., Gavrilenko A.N., Ignatiev B.V., Isaev V.A., Shestakov A.V. Study of $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+} - \text{Ce}^{3+}$ energy transfer in $\text{Yb,Ce:CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (Yb,Ce:CGS) crystals. //Journal of Physics: Condensed Matter, V. 12, Issue 12, 2000, pp.L211-L215

14. Lebedev V.A., Voroshilov I.V., Ignatiev B.V., Gavrilenko A.N., Isaev V.A., Shestakov A.V. Spectroscopy of ytterbium in $\text{Gd}_4\text{CaO}(\text{SiO}_4)_3$ (CGS). Journal of Luminescence, 92, Iss. 1-2, 2000, pp.139-144

15. Lebedev V.A., Pisarenko V.F., ChuevYu.M., Perfilin A.A., Avanesov A.G., Zhorin V.V., Okhrimchuk A.G., Shestakov A.V. Study of energy transfer from Yb^{3+} to Er^{3+} in rare-earth silicates and borates, //Journal of Luminescence, **72-74**, 1997, p.942-944

16. Souriau J.C., Romero R., Borel C., Wyon Ch., Li C., Moncorge R. Comparative optical properties and CW laser performance around $1.56 \mu\text{m}$ of the $(\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ codoped Y_2SiO_5 and $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, Proceedings LASER M2P Conference., Lyon 1993, eds. Boulon G. and Moncorge R., //Journal de Physique IV, **4 (C4)**, p.373-376

17. Lebedev V.A., Pisarenko V.F., ChuevYu.M., Perfilin A.A., Avanesov A.G., Zhorin V.V., Okhrimchuk A.G., Shestakov A.V. Study of energy transfer from Yb^{3+} to Er^{3+} in rare-earth silicates and borates.// Journal of Luminescence, **72-74**, 1997, p.942-944.

18. Sheldrick G.M. (1998a). SADABS v.2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

19. Sheldrick G.M. (1998). SHELXTL v. 5.10, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.