

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*, А.В. Малов, А.В. Попов*,
П.А. Рябочкина, А.А. Соболев*, С.Н. Ушаков*

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430000 Саранск, Россия

* Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

E-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Приводятся результаты исследования интенсивности $f-f$ -переходов ионов Nd^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната (КНГГ). Значения сил осцилляторов и сил линий для сверхчувствительных переходов и параметров интенсивности Ω_i указанных редкоземельных ионов в кристаллах КНГГ сопоставляются с соответствующими значениями в кристаллах других гранатов и некоторых оксидных и фторидных кристаллах. Сделано предположение, что увеличение значений сил осцилляторов и сил линий для сверхчувствительных переходов, а также параметра интенсивности Ω_2 ионов Nd , Er и Tm в кристаллах КНГГ по сравнению с аналогичными значениями в кристаллах других гранатов обусловлено особенностями кристаллической структуры КНГГ, в частности понижением симметрии позиций, которые занимает в кристалле редкоземельный ион.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-02-00055а, 07-02-00375).

PACS: 78.20.Bh, 78.40.Pg

1. Введение

Для расчета интенсивности $f-f$ -переходов в спектрах редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах и стеклах широко применяется метод, разработанный Джаддом и Офельтом [1,2]. В соответствии с теорией Джадда–Офельта сила осциллятора вынужденного электрического дипольного перехода пропорциональна сумме произведений параметров интенсивности Ω_i ($i = 2, 4, 6$), зависящих от окружения примесного РЗ-иона, на квадраты матричных элементов U_i данного перехода, мало изменяющихся с окружением. С другой стороны, значения сил осцилляторов вынужденных электрических дипольных переходов РЗ-ионов в кристалле находятся экспериментально из интегральных коэффициентов поглощения. Определив из интегральных коэффициентов поглощения экспериментальные значения сил осцилляторов, составляют систему линейных уравнений относительно Ω_i , затем из условия минимума среднего квадратичного отклонения между экспериментальными и расчетными значениями сил осцилляторов находят значения параметров интенсивности конкретного РЗ-иона в данной кристаллической матрице.

В результате экспериментальных исследований спектров поглощения РЗ-ионов в различных матрицах установлено [3–7], что значения сил осцилляторов для отдельных переходов РЗ-ионов, получивших название сверхчувствительных, более, чем для других переходов, зависят от особенностей структуры веществ и химической природы лигандов, окружающих РЗ-ион. К сверхчувствительным относятся переходы между энергетическими уровнями РЗ-ионов, которые удовлетворяют правилам отбора $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$, а также переходы, у

которых матричные элементы перехода U_2 отличны от нуля и значения U_2^2 достаточно велики по сравнению с U_4^2 и U_6^2 [1,3,4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования интенсивности межмультиплетных $f-f$ -переходов ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната (КНГГ). Характерной особенностью кристаллов КНГГ является более низкая (1460°C) температура плавления по сравнению с кристаллами других гранатов: иттрий-алюминиевого (ИАГ), гадолиний-скандий-алюминиевого (ГСАГ), гадолиний-скандий-галлиевого (ГСГГ). Это позволяет применять для их синтеза безиридиевую технологию, что в значительной степени упрощает процесс выращивания.

Монокристаллы КНГГ относятся к кубической сингонии (пространственная группа O_{10}^h) и имеют химическую формулу $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$. Из данных рентгеноструктурного анализа [8] следует, что в c -подрешетке кристаллов КНГГ могут располагаться Ca и РЗ-ионы. Подрешетка a в основном заполнена Nb^{5+} , частично Ga^{3+} и вакансиями (V), подрешетка d в значительной степени заполнена Ga^{3+} , частично Nb^{5+} и вакансиями. Наличие такого многообразия дефектов в кристаллах КНГГ приводят к заметному разупорядочению структуры, вследствие чего спектры поглощения и люминесценции РЗ-ионов в них являются неоднородно уширенными.

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 [8–15]. В работах [16,17] приводятся результаты определения параметров интенсивности Джадда–Офельта и вероятностей излучательных переходов для ионов Er^{3+} и Tm^{3+} в этих кристаллах.

В настоящей работе проводится обобщение результатов исследования интенсивности $f-f$ -переходов ионов Nd^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} в кристаллах КНГГ.

2. Методы исследования

Монокристаллы КНГГ–Nd ($C_{Nd} = 3.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), КНГГ–Er ($C_{Er} = 7.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и КНГГ–Tm ($C_{Tm} = 5.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) были выращены методом Чохральского из расплава.

Регистрация спектров поглощения РЗ-ионов в кристаллах КНГГ осуществлялась с помощью автоматизированных установок на базе монохроматора МДР-23 и спектрометра СДЛ-1. Источником излучения служила галогенная лампа накаливания. В качестве приемников излучения для соответствующих спектральных интервалов использовались ФЭУ-79, ФЭУ-100, ФЭУ-83, германиевый фотодиод, фотоспротивление на основе PbS.

Согласно теории Джадда–Офельта [1,2], значение силы осциллятора для перехода $J \rightarrow J'$ определяется выражением

$$f_{JJ'} = \left(\frac{8\pi^2 mc}{3hn^2\bar{\lambda}(2J+1)} \right) [\chi^{\text{ed}} s_{JJ'}^{\text{ed}} + \chi^{\text{md}} s_{JJ'}^{\text{md}}], \quad (1)$$

где m и e — масса и заряд электрона, $\bar{\lambda}$ — средняя длина волны межмультиплетного перехода $J \rightarrow J'$, n — показатель преломления кристалла, $\chi^{\text{ed}} = n(n^2+2)^2/9$, $\chi^{\text{md}} = n^3$, $s_{JJ'}^{\text{ed}}$ и $s_{JJ'}^{\text{md}}$ — силы линий электродипольного и магнитодипольного переходов соответственно.¹ При этом сила линий для электродипольного перехода равна

$$s_{JJ'}^{\text{ed}} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^N J || U^{(t)} || 4f^N J' \rangle|^2, \quad (2)$$

где Ω_t ($t = 2, 4, 6$) — параметры интенсивности, $U^{(t)}$ — соответствующие матричные элементы редуцированных тензорных операторов угловых моментов второго, четвертого и шестого рангов.

Сила линий для магнитодипольного перехода $s_{JJ'}^{\text{md}}$ в формуле (1) рассчитывается по формуле

$$s_{JJ'}^{\text{md}} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 |\langle 4f^N J || L + 2S || 4f^N J' \rangle|^2, \quad (3)$$

где $L + 2S$ — магнитодипольный оператор перехода $J \rightarrow J'$.

С другой стороны, значения сил осцилляторов $f_{JJ'}$ межмультиплетных переходов $J \rightarrow J'$ определяются экспериментально для конкретного кристалла по формуле

$$f_{JJ'} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N \bar{\lambda}^2} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (4)$$

где $\int k(\lambda) d\lambda$ — интегральные коэффициенты поглощения для переходов между основным и возбужденными

¹ Сила линий — параметр, однозначно связанный с интенсивностью спектральной линии (см. стр. 45 в [18]).

состояниями РЗ-ионов, N — концентрация ионов активатора.

В настоящей работе при вычислении величин $f_{JJ'}$ для ионов Nd^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} из экспериментально измеренного значения интегрального коэффициента поглощения $\int k(\lambda) d\lambda$ расчет параметров Джадда–Офельта в исследуемых кристаллах проводился без учета особенности расщепления основных энергетических уровней, т.е. не учитывалась неравнозаселенность штарковских компонент основного состояния $^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} , $^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} и 3H_6 ионов Tm^{3+} . Кроме того, анализ неоднородно уширенных линий ионов Nd^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} в спектрах поглощения кристаллов КНГГ проводился без учета наличия нескольких оптических центров. Такую методику можно применять, если предположить следующее.

1) Набор компонент основного состояния активаторов для разных кристаллов, как правило, одинаков по их числу и не сильно различается по структуре энергетических уровней [19]. Поэтому предположение о равнозаселенности соответствующих штарковских компонент в разных кристаллах при фиксированной (комнатной) температуре не вносит кардинальных изменений в результаты проводимых расчетов.

2) Сдвиг частот поглощения для разных типов центров (в единицах см^{-1}) мал по абсолютной величине для комнатной температуры. При этом штарковские компоненты оптических центров лежат в пределе одного контура спектральной линии.

Значения сил линий для соответствующих переходов РЗ-ионов в кристаллах КНГГ определялись из значений интегральных коэффициентов поглощения по формуле

$$s_{JJ'} = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 N \bar{\lambda}} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int k(\lambda) d\lambda. \quad (5)$$

3. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе из спектров поглощения были определены интегральные коэффициенты поглощения для переходов с основного мультиплета $^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} на возбужденные мультиплеты $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$, $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, $^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2P_{1/2} + ^2D_{5/2}$. Затем из интегральных коэффициентов поглощения по формуле (4) были рассчитаны экспериментальные значения сил осцилляторов ионов Nd^{3+} в кристаллах КНГГ–Nd. Аналогичным образом были определены значения сил осцилляторов для переходов с уровня $^4I_{15/2}$ на возбужденные мультиплеты $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$, $^2H_{9/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ–Er, а также силы осцилляторов переходов из основного состояния 3H_6 ионов Tm^{3+} на возбужденные мультиплеты 3F_4 , 3H_5 , 3H_4 , $^3F_3 + ^3F_2$, 1G_4 в кристаллах КНГГ–Tm. Затем, приравнявая правые части выражений (1) и (4) с учетом соотношений (2) и (3) и разрешая полученную систему уравнений относительно неизвестных Ω_t , мы нашли значения Ω_t , при которых

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные значения сил линий и сил осцилляторов для переходов из основного состояния $^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах ГСГГ–Nd [21] и КНГГ–Nd

Конечный мультиплет перехода $^4I_{9/2} \rightarrow J'$	Кристалл					
	ГСГГ–Nd [21]		КНГГ–Nd			
	$s_{\text{exp}} \cdot 10^{-20},$ cm^2	$s_{\text{cal}} \cdot 10^{-20},$ cm^2	$s_{\text{exp}} \cdot 10^{-20},$ cm^2	$s_{\text{cal}} \cdot 10^{-20},$ cm^2	$f_{\text{exp}} \cdot 10^{-6}$	$f_{\text{cal}} \cdot 10^{-6}$
$^2P_{1/2} + ^2D_{5/2}$	0.07	0.09	0.08	0.13	0.40	0.64
$^4G_{11/2}$	0.15	0.13	0.13	0.04	0.61	0.18
$^4K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2}$	0.21	0.14	0.18	0.20	0.80	0.88
$^4G_{9/2}$	0.51	0.27	0.69	0.31	2.92	1.33
$^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$	0.78	0.68	0.87	0.95	3.58	3.88
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	1.92	1.93	5.69	5.68	21.29	21.26
$^2H_{11/2}$	0.003	0.04	0.03	0.03	0.12	0.12
$^4F_{9/2}$	0.18	0.15	0.17	0.13	0.52	0.42
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	2.09	2.23	1.77	1.85	5.13	5.35
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	2.41	2.23	2.21	2.14	6.01	5.81
$^4F_{3/2}$	0.58	0.72	0.64	0.87	2.58	2.14

Таблица 2. Сравнительная таблица значений Ω_i для ионов Nd^{3+} в кристаллах

Кристалл	Тип симметрии окружения РЗ-иона	Параметры Джадда–Офельта		
		$\Omega_2 \cdot 10^{-20}, \text{cm}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-20}, \text{cm}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{-20}, \text{cm}^2$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [18]	D_2 [19]	0.37	2.29	5.97
$\text{Lu}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ [18]	D_2 [19]	0.22	3.07	5.27
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [22]	D_2 [19]	0.05	3.25	3.66
$\text{Gd}_3(\text{GaSc})_5\text{O}_{12}$ [21]	D_2 [19]	0.35	2.35	3.23
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [23]	$D_{2,C_2,C_{2v}}$ [26]	0.35	3.83	4.46
$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$ (наст. раб.)	C_2, C_{2v} [27]	3.74 ± 0.28	3.15 ± 0.36	2.58 ± 0.12
Y_2O_3 [24]	C_2, C_{3i} [24]	8.55 ± 0.43	5.25 ± 0.80	2.89 ± 0.61
YAlO_3 [25]	C_{2h} [19]	1.24	4.68	5.85
$\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ [18]	–	0.23	1.2	1.36
LaF_3 [24]	D_{3h} [24]	0.35 ± 0.14	2.57 ± 0.36	2.50 ± 0.33
$\text{BaF}_2\text{--CeF}_3$ [18]	–	0.43	2.3	4.5
$\text{BaF}_2\text{--LuF}_3$ [18]	–	0.67	2.46	4.58

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные значения сил линий и сил осцилляторов для переходов ионов Er^{3+} с основного состояния $^4I_{15/2}$ в кристаллах ИАГ–Er [28] и КНГГ–Er

Конечный мультиплет перехода $^4I_{15/2} \rightarrow J'$	Кристалл					
	ИАГ–Er [28]		КНГГ–Er			
	$f_{\text{exp}} \cdot 10^{-6}$	$f_{\text{cal}} \cdot 10^{-6}$	$f_{\text{exp}} \cdot 10^{-6}$	$f_{\text{cal}} \cdot 10^{-6}$	$s_{\text{exp}} \cdot 10^{-20},$ cm^2	$s_{\text{cal}} \cdot 10^{-20},$ cm^2
$^4I_{13/2}$	0.77	0.88	1.58	$1.04^{\text{ed}} + 0.61^{\text{md}}$	1.88	$1.23^{\text{ed}} + 0.71^{\text{md}}$
$^4I_{11/2}$	0.50	0.36	0.55	0.49	0.42	0.38
$^4I_{9/2}$	0.22	0.22	0.31	0.23	0.19	0.14
$^4F_{9/2}$	1.48	1.41	1.84	1.77	0.90	0.86
$^4S_{3/2}$	0.35	0.34	0.59	0.42	0.24	0.17
$^2H_{11/2}$	1.89	1.93	7.26	7.26	2.77	2.76
$^4F_{7/2}$	1.27	1.31	1.31	1.67	0.46	0.59
$^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$	0.63	0.66	0.66	0.77	0.21	0.25
$^2H_{9/2}$	0.58	0.51	0.62	0.68	0.18	0.20

Таблица 4. Сравнительная таблица значений Ω_i для ионов Er^{3+} в кристаллах

Кристалл	Тип симметрии окружения РЗ-иона	Параметры Джадда–Офельта		
		$\Omega_2 \cdot 10^{-20}, \text{cm}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-20}, \text{cm}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{-20}, \text{cm}^2$
$Y_3Al_5O_{12}$ [28]	D_2 [19]	0.66 ± 0.13	0.80 ± 0.14	0.71 ± 0.05
$Y_3Al_5O_{12}$ [29]	D_2 [19]	0.68	1.02	0.94
$Y_3Al_5O_{12}$ [30]	D_2 [19]	0.45	0.98	0.62
$Y_3Al_5O_{12}$ [31]	D_2 [19]	0.39	0.69	0.55
$Y_3Al_5O_{12}$ [32]	D_2 [19]	0.74	0.33	1.02
$Lu_3Al_5O_{12}$ [30]	D_2 [19]	0.46	1.06	0.72
$Y_3Ga_5O_{12}$ [21]	D_2 [19]	0.63	0.49	0.63
$Gd_3Ga_5O_{12}$ [32]	D_2 [19]	0.70	0.37	0.86
$Y_3(ScGa)_5O_{12}$ [32]	D_2 [19]	0.92	0.48	0.87
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}$ (наст. раб.)	C_2, C_{2v} [27]	3.29 ± 0.25	0.92 ± 0.28	0.73 ± 0.15
Y_2O_3 [24]	C_2, C_{3i} [24]	4.59 ± 0.25	1.21 ± 0.21	0.48 ± 0.33
$YAlO_3$ [18]	C_{1h} [19]	1.06	2.63	0.78
$PbMoO_4$ [33]	S_4 [19]	4.10	0.51	0.20
$KGd(WO_4)_2$ [34]	S_4 [19]	8.90	0.96	0.82
YVO_4 [31]	D_{2d} [19]	9.42	1.90	1.69

согласие экспериментальных и теоретических значений сил осцилляторов является наилучшим. Для вычислений использовались численные значения матричных элементов единичных тензоров $U^{(t)}$ для ионов Nd^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} , которые были взяты из [3]. Значения n для кристаллов КНГГ взяты из работы [20].

Экспериментальные и теоретические значения сил линий и сил осцилляторов для некоторых переходов ионов Nd^{3+} , полученные в результате описанных выше вычислений для кристаллов КНГГ–Nd, приведены в табл. 1. Для сравнения там же приведены соответствующие значения сил линий для кристаллов смешанного граната ГСГГ–Nd, полученные авторами [21].

Из табл. 1 следует, что отношение значений сил линий для переходов между энергетическими уровнями ионов Nd^{3+} в кристаллах ГСГГ и КНГГ не превышает 1.4, за исключением переходов с основного уровня $^4I_{9/2}$ на уровни $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, где подобное отношение примерно равно 3. В табл. 2 приведены значения параметров интенсивности для кристаллов КНГГ–Nd, а также параметров интенсивности в кристаллах ряда гранатов и некоторых других оксидных и фторидных кристаллах. Из табл. 2 видно, что параметр Ω_2 в кристаллах КНГГ–Nd отличается от аналогичного параметра в кристаллах других гранатов более чем на порядок. При этом значения параметров Ω_4 и Ω_6 в кристаллах КНГГ–Nd в меньшей степени отличаются от аналогичных параметров для других гранатов.

Экспериментальные и расчетные значения сил осцилляторов для некоторых переходов ионов Er^{3+} , полученные в результате описанных выше вычислений для кристаллов КНГГ–Er, приведены в табл. 3.

При сравнении значений сил осцилляторов, определенных из интегральных коэффициентов поглощения для переходов из основного состояния $^4I_{15/2}$ на

возбужденные мультиплеты ионов Er^{3+} в кристаллах КНГГ–Er, приведенных в табл. 3, с аналогичными значениями в кристалле ИАГ–Er, а также в кристаллах других гранатов, активированных ионами Er^{3+} [28–32], установлено, что соответствующие значения сил осцилляторов для перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ отличаются не более чем в 2 раза по отношению к кристаллам КНГГ–Er. В то же время сила осциллятора для перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ в кристаллах КНГГ более чем в 4 раза превышает соответствующее значение в кристаллах других гранатов.

В табл. 4 наряду с полученными нами значениями параметров интенсивности Ω_2 , Ω_4 и Ω_6 для кристаллов КНГГ–Er приведены соответствующие значения параметров интенсивности для других кристаллов. Из табл. 4 видно, что значение параметра Ω_2 в кристаллах КНГГ–Er, так же как и в кристаллах КНГГ–Nd, больше такового в других гранатах, активированных Er^{3+} . При этом параметры интенсивности Ω_4 и Ω_6 для КНГГ–Er в меньшей степени отличаются от аналогичных параметров в ряду других гранатов.

Экспериментальные и расчетные значения сил осцилляторов для некоторых переходов ионов Tm^{3+} , а также значения параметров интенсивности Джадда–Офельта для кристаллов КНГГ–Tm приведены в табл. 5. Из этой таблицы следует, что значения сил осцилляторов для сверхчувствительного перехода $^3F_4 \rightarrow H_6$ в кристаллах КНГГ–Tm и ИАГ–Tm в меньшей степени отличаются друг от друга, чем соответствующие значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов ионов Nd и Er в кристаллах КНГГ и ИАГ соответственно. При этом следует заметить, что для кристалла КНГГ–Tm, так же как и для кристаллов КНГГ–Nd и КНГГ–Er, сохраняется тенденция увеличения параметра Ω_2 по

Таблица 5. Экспериментальные и рассчитанные значения сил линий и сил осцилляторов для переходов ионов Tm^{3+} с основного состояния 3H_6 в кристаллах ИАГ–Tm [28] и КНГГ–Tm

Конечный мультиплет перехода $^3H_6 \rightarrow J'$	Кристалл					
	ИАГ–Tm [28]		КНГГ–Tm			
	$f_{exp} \cdot 10^{-6}$	$f_{cal} \cdot 10^{-6}$	$f_{exp} \cdot 10^{-6}$	$f_{cal} \cdot 10^{-6}$	$s_{exp} \cdot 10^{-20}, cm^2$	$s_{cal} \cdot 10^{-20}, cm^2$
3F_4	0.99	1.05	2.42	2.44	2.57	2.58
3H_5	0.81	0.97	1.77	$1.64^{ed} + 0.38^{md}$	1.27	$1.18^{ed} + 0.40^{md}$
3H_4	1.70	1.40	2.40	2.42	1.15	1.16
$^3F_3 + ^3F_2$	2.50	2.50	3.65	3.68	1.51	1.52
1G_4	0.72	0.37	1.23	0.87	0.35	0.25

Таблица 6. Сравнительная таблица значений Ω_t для ионов Tm^{3+} в кристаллах

Кристалл	Тип симметрии окружения РЗ-иона	Параметры Джадда–Офельта		
		$\Omega_2 \cdot 10^{-20}, cm^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-20}, cm^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{-20}, cm^2$
$Y_3Al_5O_{12}$ [28]	D_2 [19]	0.90 ± 0.48	0.70 ± 0.37	0.85 ± 0.14
$Y_3Al_5O_{12}$ [35]	D_2 [19]	0.70	1.20	0.50
$Ca_3(NbGa)_5O_{12}$ (наст. раб.)	C_2, C_{2v} [27]	2.02 ± 0.20	1.71 ± 0.12	0.89 ± 0.05
Y_2O_3 [24]	C_2, C_{3i} [24]	4.07 ± 0.27	1.46 ± 0.16	0.61 ± 0.13
$YAlO_3$ [22]	C_{1h} [19]	1.24	0.67	4.68
$CaYAlO_4$ [36]	–	1.55	3.45	1.18
$KGd(WO_4)_2$ [37]	S_4 [19]	2.64	5.84	14
$NaGd(WO_4)_2$ [38]	S_4 [19]	5.012	1.355	4.594
$NaGd(WO_4)_2$ [39]	S_4 [19]	9.48	1.28	1.36
YVO_4 [40]	D_{2d} [19]	1.94	0.158	0.396

сравнению с аналогичным параметром в кристаллах ИАГ–Tm. Значения параметров интенсивности Ω_t для ионов Tm в КНГГ, полученные в настоящей работе, а также Ω_t для ионов Tm в других оксидных кристаллах приведены в табл. 6.

Возможные механизмы и причины увеличения сил осцилляторов для сверхчувствительных переходов РЗ-ионов и чувствительности параметра Ω_2 к смене окружения примесного иона в кристаллах, стеклах и растворах приводятся в работах [41,42]. Теория, объясняющая причину сверхчувствительности отдельных переходов РЗ-иона, разработанная в [41], получила название теории неоднородного диэлектрика, в работе [42] — теории поляризации лигандов. Авторы [6] отмечают, что, несмотря на формальное различие, обе теории одинаковы с точки зрения физического механизма, суть которого заключается в следующем. Дипольные компоненты поля излучения индуцируют совокупность переменных электрических диполей лигандов, окружающих РЗ-ион, которые могут обеспечить смешивание $4f$ -электронных состояний через электростатическое квадруполь-дипольное взаимодействие (РЗ-ион–лиганд). В нецентросимметричных системах, а также в центросимметричных системах при учете колебаний решетки это индуцированное квадруполь-дипольное взаимодействие может значительно увеличивать вероятность элек-

тромадрупольных переходов между энергетическими уровнями $4f$ -оболочки РЗ-иона. При этом наблюдаемые спектральные переходы не являются чисто квадрупольными, так как в целом процесс взаимодействия излучение–ион является дипольным. Вследствие этого сверхчувствительные переходы получили название псевдоквадрупольных.

Объяснение закономерностей изменения параметров интенсивности Ω_t для ионов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах Y_2O_3 по отношению к кристаллам LaF_3 , активированным соответствующими ионами, предложено в работе [22] с учетом предположения Джадда [43] о том, что причинами сверхчувствительности отдельных переходов РЗ-ионов являются особенности локального окружения и соответственно тип точечной симметрии РЗ-иона в кристаллической матрице.

В работах [44,45] отмечается, что параметр Ω_2 наиболее чувствителен к степени асимметрии кристаллического поля, в котором находится РЗ-ион, а также к изменению энергетического зазора между $4f^{n-}$ и $4f^{n-1}5d$ -состояниями РЗ-иона, в то время как параметр Ω_6 наиболее чувствителен к изменению электронной плотности $4f$ - и $5d$ -оболочек. Параметр Ω_4 изменяется в результате одновременного влияния указанных факторов, что часто затрудняет установление причины его изменения.

По результатам исследований поляризованной люминесценции ионов Eu в кристаллах со структурой граната [26,27], а также исследований спектров поглощения, люминесценции и кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^2F_{5/2}$ кристаллов КНГГ-Уб [46] авторы предлагают возможные модели состава и структуры катионной подрешетки вокруг додекаэдрического c -узла кристаллической решетки в кристаллах КНГГ, которые могут приводить к понижению локальной симметрии РЗ-иона в этом узле.

Полученные в ходе настоящего исследования результаты, а именно увеличение значений сил осцилляторов и сил линий для сверхчувствительных переходов ионов Nd, Er и Tm, а также увеличение параметра интенсивности Ω_2 в кристаллах КНГГ по отношению к кристаллам других гранатов, согласуются с результатами работ [26,27,46]. Эти результаты обусловлены наличием в кристаллах КНГГ (в отличие от кристаллов других гранатов) значительных концентраций оптических центров с нарушением регулярности в основном в октаэдрической катионной подрешетке (оптические центры состава $TR^{3+} + 3Nb^{5+} + Ga^{3+}$ и $TR^{3+} + 2Nb^{5+} + 2Ga^{3+}$ [46] с симметрией ниже D_2). Вследствие этого искажение кристаллического поля в этих гранатах является более существенным по сравнению с кристаллами других смешанных галлиевых гранатов (например, ГСГГ), что приводит к измеряемому интегральному увеличению сил осцилляторов оптических переходов.

4. Заключение

В настоящей работе в ходе исследования спектроскопических характеристик ионов Nd, Er и Tm в кристаллах КНГГ установлено, что значения сил осцилляторов для сверхчувствительных переходов ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^4G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} , ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} , а также ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ионов Tm^{3+} в кристаллах КНГГ возрастают по отношению к соответствующим значениям в других гранатах, активированных этими ионами. В кристаллах КНГГ–Nd, КНГГ–Er и КНГГ–Tm по сравнению с другими гранатами также возрастает значение параметра интенсивности Ω_2 . Исследованные нами спектроскопические характеристики ионов Nd, Er и Tm в кристаллах КНГГ обусловлены особенностями структуры их кристаллического окружения. Результаты исследования согласуются с тем, что сверхчувствительные переходы РЗ-иона в кристаллической матрице являются структурно-чувствительными, т.е. зависящими от нарушения регулярной структуры.

Список литературы

- [1] B.R. Judd. Phys. Rev. **127**, 750 (1961).
- [2] G.S. Ofelt. J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- [3] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne. J. Chem. Phys. **42**, 3797 (1965).
- [4] H.A. Казанская. Опт. и спектр. **29**, 1100 (1970).
- [5] D.E. Henrie, R.L. Felows, G.R. Choppin. Coord. Chem. Rev. **18**, 199 (1976).
- [6] S.A. Davis, F.S. Richardson. Inorg. Chem. **23**, 1461 (1984).
- [7] E. Huskowska, I. Turovska-Turk. J. Legendiewicz, J.P. Riechl. New J. Chem. **26**, 1461 (2002).
- [8] А.А. Каминский, Е.Л. Белоконова, А.В. Буташи, К. Курбанов, А.А. Маркосян, Б.В. Милль, О.К. Никольская, С.Э. Саркисов. Неорган. материалы **22**, 1061 (1986).
- [9] Ю.К. Воронько, С.Б. Гессен, Н.А. Еськов, В.В. Осико, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал. Квантовая электрон. **15**, 312 (1988).
- [10] Ю.К. Воронько, Н.А. Еськов, С.Б. Гессен, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал. Квантовая электрон. **17**, 363 (1990).
- [11] Ю.К. Воронько, Н.А. Еськов, А.С. Подставкин, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Квантовая электрон. **31**, 363 (2001).
- [12] Ю.К. Воронько, С.Б. Гессен, Н.А. Еськов, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал. Квантовая электрон. **20**, 363 (1993).
- [13] Ю.К. Воронько, С.Б. Гессен, Н.А. Еськов, А.А. Кирюхин, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, В.М. Татаринцев, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал. Квантовая электрон. **20**, 1100 (1993).
- [14] Yu.K. Voronko, A.A. Sobol, A.Ya. Karasik, N.A. Eskov, P.A. Rabochkina, S.N. Ushakov. Opt. Mater. **20**, 197 (2002).
- [15] Ф.А. Большиков, П.А. Рябочкина, А.В. Попов, С.Н. Ушаков. Опт. журн. **73**, 61 (2006).
- [16] Ю.К. Воронько, А.В. Малов, К.Н. Нищев, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Опт. и спектр. **102**, 722 (2007).
- [17] Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько, А.В. Попов, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, М.Н. Хромов. Вестн. Нижегород. ун-та. Сер. Физика твердого тела **3**, 49 (2007).
- [18] А.А. Каминский, Л. Ли. В сб.: Спектроскопия кристаллов / Под ред. П.П. Феофилова. Наука, Л. (1978).
- [19] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 256 с.
- [20] Н.А. Еськов, В.В. Осико, А.А. Соболев, М.И. Тимошечкин, Т.И. Бутаева, Чан Нгок, А.А. Каминский. Изв. АН СССР, Неорган. материалы **14**, 2254 (1978).
- [21] W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion. J. Opt. Soc. Am. B **3**, 102 (1986).
- [22] W.F. Krupke. Opt. Commun. **12**, 210 (1974).
- [23] J.J. Romero, D. Jaque, F. Ramos-Lara, G. Boulon, Y. Guyot, U. Caldino, J. Garcia Sole. J. Appl. Phys. **91**, 4 (2002).
- [24] W.F. Krupke. Phys. Rev. **145**, 326 (1966).
- [25] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger. Phys. Rev. B **8**, 47 (1973).
- [26] Ю.К. Воронько, Н.А. Еськов, Л.М. Ершова, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Опт. и спектр. **70**, 1038 (1991).
- [27] Ю.К. Воронько, Н.А. Еськов, С.В. Королев, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Неорган. материалы **30**, 104 (1994).
- [28] Б.М. Антипенко, Ю.В. Томашевич. Опт. и спектр. **44**, 272 (1978).
- [29] S. Geogescu, C. Ionescu, I. Voicu, V.I. Zhekov. Rev. Roum. Phys. **30**, 256 (1985).
- [30] А.А. Каминский, А.Г. Петросян, Г.А. Денисенко, Т.И. Бутаева, В.А. Федоров, С.Е. Саркисов. Phys. Status Solidi A **71**, 291 (1982).

- [31] P. Boulanger, J.-L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorge. *Phys. Rev. B* **60**, 11 380 (1999).
- [32] D.K. Sardar, W.M. Bradley, J.J. Perez, J.B. Gruber, B. Zandi, A.J. Hutchinson, C.W. Trussel, M.R. Kokta. *J. Appl. Phys.* **93**, 2602 (2003).
- [33] Н.Р. Агамян, Р.Б. Костянян, Т.В. Санамян. *Опт. и спектр.* **90**, 920 (2001).
- [34] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Sole, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguilo, F.J. Diaz. *Appl. Phys. B* **68**, 187 (1999).
- [35] J.A. Caird, L.G. DeShazer, J. Nella. *IEEE J. Quant. Electron.* **11**, 874 (1975).
- [36] R. Moncorge, R. Garnier, P. Kerbrat. *Opt. Commun.* **141**, 29 (1997).
- [37] C. Tu, J. Li, Z. Zhu. *Opt. Commun.* **227**, 383 (2003).
- [38] H. Wang, G. Jia, F. Yang, Y. Wei, Z. You, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, X. Lu, C. Tu. *Appl. Phys. B* **83**, 579 (2006).
- [39] J.M. Cano-Torres, M.D. Serrano, C. Zaldo, M. Rico, X. Mateos, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, F.J. Valle, M. Galan, G. Viera. *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 12 (2006).
- [40] F. Song, H. Guo, W. Zhang. *Spectrosc. Spectral. Anal.* **221**, 1 (2001).
- [41] C.K. Jorgensen, B.R. Judd. *Mol. Phys.* **8**, 281 (1964).
- [42] S.F. Mason, R.D. Peacock, B. Stewart. *Mol. Phys.* **30**, 1829 (1975).
- [43] B.R. Judd. *J. Chem. Phys.* **44**, 839 (1966).
- [44] S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga, T. Hanada. *Phys. Rev. B* **46** 3305 (1992).
- [45] V.V. Ravi Kanthumar, A.K. Bhatnagar. *Opt. Mater.* **11**, 41 (1998).
- [46] Ю.К. Воронько, А.В. Попов, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. *Неорганические материалы* **42**, 1 (2006).