

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

На правах рукописи

УДК 535.565+535.343.2+544.174.7

Алябьева Людмила Николаевна

**ИНДУЦИРОВАННЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ
ПОЛЕМ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ ИОНОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИРОТРОПНОЙ
МАТРИЦЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ЛАНГАСИТОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Бурков В.И.**

Долгопрудный 2015

*Рукопись же сию посвящаю
любимейшему моему папеньке
Реprinцеву Николаю Ивановичу*

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СТРУКТУРА ГИРОТРОПНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ ЛАНТАН-ГАЛЛИЕВОГО СИЛИКАТА И ИЗОМОРФНЫХ АНАЛОГОВ, ПЬЕЗОСВОЙСТВА ЛАНГАСИТА ...	14
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА	14
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ Са-ГАЛЛОГЕРМАНАТА.....	19
ГЛАВА 2. КРАТКАЯ СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗУЕМОМ В РАБОТЕ ОБОРУДОВАНИИ.....	22
ДИХРОГРАФ MARKIII - JOVIN YVON.....	22
СПЕКТРОФОТОМЕТР HITACHI-330	31
УСТАНОВКА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПРОЧЕЕ ОБОРУДОВАНИЕ.....	34
ГЛАВА 3. ЧИСТЫЕ И ЛЕГИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА, А ТАКЖЕ ПРИМЕСИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ.....	37
СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ	38
ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НЕЛЕГИРОВАННЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ	41
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАНГАСИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	44
ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА С ПРИМЕСЬЮ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 3d ГРУППЫ.....	49
КРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ХРОМА	49
ПРИМЕСЬ ИОНОВ МАРГАНЦА В ГИРОТРОПНОЙ МАТРИЦЕ $La_3Ga_5SiO_{14}$	65
РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЙ КРИСТАЛЛ $La_3Ga_5SiO_{14}$, ЛЕГИРОВАННЫЙ ИОНАМИ КОБАЛЬТА	73
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО КРИСТАЛЛА $La_3Ga_5SiO_{14}:Fe$	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100

Введение

Изучение примесных центров кристаллических структур является немаловажной задачей, поскольку способствует получению и накоплению фундаментальной информации о структуре вещества. Научный базис, основанный на подобных фундаментальных исследованиях, делает возможным прогнозирование получения веществ с заданными параметрами. Достижения науки последних лет, в частности в области физики конденсированного состояния, кристаллооптики, лазерной физики, базируются на накопленных ранее сведениях и не могут существовать в отрыве от результатов предыдущих исследований.

Уже несколько десятилетий подряд не ослабевает интерес к кристаллическим структурам с примесью переходных металлов, в частности, к разупорядоченным структурам. На d-d переходах электронной d-оболочки была получена лазерная генерация, например, на R-линиях Cr^{3+} [1]; разработаны перестраиваемые лазеры на ионах Ti^{3+} , Co^{2+} [2] и т.д., в том числе импульсные фемтосекундные лазеры; на кристаллах $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ производят голографические дифракционные решётки и т.д. Приборы, изготовленные на основе кристаллических сред с примесью ионов переходных металлов, весьма востребованы во многих сферах деятельности: химической кинетике, офтальмологии, биофизических исследованиях, оптоволоконном приборостроении, нанометрологии, спектроскопии высокого разрешения, изучении молекулярной динамики процессов сгорания и многих других. Продолжается интенсивный поиск новых лазерных сред для производства лазеров с перестраиваемой частотой в разных диапазонах.

Углублённое изучение особенностей строения новых примесных кристаллов позволяет в дальнейшем делать оценку возможности выращивания кристаллических структур, отвечающих требованиям

современной науки и заданным параметрам для производства высокоточных приборов на их основе.

Новые кристаллические среды могут открывать целый спектр возможных применений. Так, например, соединения со структурой кальций-галлогерманата ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$), спектральные характеристики отдельных представителей кристаллографического семейства которых изучены в данной работе, имеют значительное уширение линий в спектрах люминесценции, а также обладают отличными пьезосвойствами. Например, значение коэффициента электромеханической связи кристалла лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) составляет 15,8%, что в два раза превосходит показатели самого популярного материала для пьезоэлементов, кварца. А поскольку у лангасита имеются кристаллографические ориентации с нулевым коэффициентом частоты, а также отсутствуют фазовые переходы вплоть до температуры плавления и не имеется энантиоморфных модификаций, лангасит является перспективным объектом для изготовления материалов с высокой температурной стабильностью как для коммерческого, так и для оборонного приборостроения. Лангаситы используются в качестве пьезоэлектрических подложек для фильтров, работающих как на поверхностных акустических волнах (ПАВ), так и на объемных акустических волнах (ОАВ). Широкополосные фильтры, создаваемые на основе кристаллов лангасита, имеют полосы пропускания от 0,30% до 0,85%. Также кристаллы обладают высокой добротностью (50000 – добротность лангасита в сравнении показателем танталата лития, 2000) [3].

Примесные ионы переходных металлов могут находиться в кристалле одновременно в нескольких валентных состояниях [4-6], что может существенно повлиять на свойства материала и привести как к улучшению оптических характеристик, в частности, к уширению диапазона перестройки частоты генерации или появлению дополнительных областей стимулированного излучения, так и к появлению нежелательных эффектов, например, поглощения (как с основного, так и с возбужденных состояний)

одними примесными центрами излучения других примесных центров. Это говорит о том, что определение всех валентных состояний и структурных позиций примесных ионов играет необычайно важную роль в изучении кристаллических структур.

Однако при анализе легированных сред необходимо тщательно выбирать метод исследования, поскольку такие важные параметры как правила отбора, диапазон эффективности, возможная получаемая информация накладывают определённые ограничения на применимость выбранного подхода. Наглядным примером может послужить исследование кристаллических структур с примесью ионов марганца. Спектры электронных переходов примесных ионов в разных валентных состояниях могут иметь частично схожую структуру, так характерной особенностью спектров ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} является наличие мощной полосы поглощения с максимумом в области 20000 см^{-1} . При этом для иона Mn^{3+} полоса обусловлена единственным разрешённым по спину переходом конфигурации d^4 , ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$, а для Mn^{4+} полоса в этой области является проявлением первого разрешенного по спину перехода конфигурации d^3 , ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$. Однако для Mn^{3+} характерно также наличие полосы поглощения в ближнем ИК диапазоне в районе 9000 см^{-1} , являющейся проявлением эффекта Яна-Теллера, обуславливающего расщепление уровня 5E . В то время как для Mn^{4+} характерным является наличие поглощения в области 30000 см^{-1} , относящегося ко второму разрешённому по спину переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$. Из вышесказанного следует, что для того, чтобы с уверенностью утверждать, в каком именно валентном состоянии находится примесь марганца в структуре кристалла, необходимо подтвердить наличие или отсутствие всех трёх компонент. Более того, необходимо не забывать о том, что ионы переходных металлов могут находиться в кристалле в нескольких валентных состояниях одновременно. К сожалению, в случае Mn^{4+} , переход в коротковолновой части спектра, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$, в зависимости от величины кристаллического поля и состава кристаллической матрицы может быть неразличим в спектрах

поглощения из-за переналожения с высокоинтенсивными переходами с переносом заряда и близостью края поглощения кристаллической матрицы [7]. Иными словами, исследование только спектров поглощения может давать искажённую и неполную картину. Современная спектроскопия представляет широкий круг методов и техник исследования материалов. К ним относятся эллипсометрия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), измерение времени жизни возбужденных электронных уровней, рентгенография, целый ряд методик электронной спектроскопии. В случае, когда разговор идет об оптических методах исследования, нельзя не упомянуть исследование спектров поглощения, кругового дихроизма (КД) и люминесценции. Сравнивая спектроскопию поглощения и кругового дихроизма между собой, стоит отметить действующие разные правила отбора (проявление полосы в спектре поглощения накладывает условие ненулевого электрического дипольного момента, $\langle p \rangle \neq 0$, в то время как для кругового дихроизма, где интенсивность перехода определяется скалярным произведением электрического и магнитного дипольных моментов, к предыдущему требованию также добавляется наличие отличного от нуля магнитного дипольного момента, $\langle m \rangle \neq 0$; при этом, поскольку интенсивность полосы поглощения пропорциональна квадрату дипольного момента, очевидно, что интенсивности полос поглощения и КД не должны быть пропорциональны друг другу), что позволяет детектировать в одних спектрах переходы, которые практически неразличимы в других. Так в [8] второй разрешённый по спину переход Mn^{4+} был слабо различим в спектрах поглощения, однако отчетливо виден в спектрах КД. Таким образом можно заключить, что только глубокий и всесторонний анализ данных оказывается эффективным, в частности при изучении разупорядоченных кристаллических матриц с примесью ионов переходных металлов.

Из вышесказанного следует, что наиболее эффективным подходом к решению задачи определения оптических характеристик кристаллических

сред является применение сразу нескольких методов исследований и их последующий совместный анализ.

Исследование гиротропии различных биомолекулярных соединений в настоящее время широко применяется в химической и биологической физике, в частности для изучения строения молекул и конформации полимеров.

В неорганической химии и кристаллооптике метод КД имеет менее обширное распространение, в том числе в силу ограничений, накладываемых на объекты исследования условиями симметрии. Для существования оптической активности в кристалле группа симметрии, описывающая данную кристаллическую матрицу, не должна содержать плоскостей симметрии и центра инверсии. Тем не менее, имеющийся на сегодняшний день богатый опыт применения КД, весьма чувствительного к тонким структурным особенностям, в исследованиях неорганических гиротропных сред [9-19] безусловно доказывает его ценность и неоспоримую пользу.

За последние годы был опубликован ряд работ [8, 20-34], посвященных исследованию оптической активности гиротропных структур, среди которых как изучения растворов органических и неорганических соединений, так и исследования упорядоченных и разупорядоченных кристаллических систем, в которых ионы f- и d-элементов являются изоморфно внедрённой примесью.

Всё вышесказанное подчеркивает неоспоримую актуальность использования методов гиротропных матриц для исследования индуцированного кристаллическим полем кругового дихроизма на электронных переходах примесных ионов. И, что немаловажно, получение посредством данных исследований ценной информации об изучаемых объектах, в частности о неупорядоченных кристаллических структурах, содержащих примеси ионов d-элементов. Факт, что глубокое и всестороннее исследование и последующий анализ новых кристаллических структур крайне актуальны на сегодня, не подвергается сомнению.

В данной работе приведены результаты исследования электронных переходов ионов примесей переходных металлов в различных гиротропных матрицах с разупорядоченной структурой. Проведено углублённое исследование целого ряда кристаллов семейства кальций-галлогерманата, легированных ионами хрома: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ (LGG), $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (SGG, 2 изоструктурных аналога) $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ (LTG), $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ (LNG), $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (CGG). Детально изучены образцы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, легированные ионами марганца, железа и кобальта. Кристаллы $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Fe}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Co}$, описанные в данной работе, исследованы впервые, исследование свойств остальных вышеописанных кристаллов расширяет и углубляет уже имеющиеся сведения, а также выявляет ошибки толкования некоторых ранее полученных результатов.

Все перечисленные материалы являются оптически активными (т.е. имеется возможность изучать спектры КД), исследования проводились в широком диапазоне температур с использованием методов кругового дихроизма и поглощения. Для лангаситов с примесью ионов переходных металлов также изучены спектры люминесценции, а образцы LGS с примесью марганца и железа дополнительно исследовались методом ЭПР совместно с коллегами из Курчатовского института.

Целью данной работы является исследование спектров поглощения, кругового дихроизма и люминесценции неупорядоченных кристаллов лангасита, легированных ионами переходных металлов (LGS:Mn, LGS:Co, LGS:Fe, LGS:Cr, LGG:Cr, SGG:Cr (2 изоструктурных аналога) LTG:Cr, LNG:Cr, CGG:Cr) с помощью различных методик оптической спектроскопии в широком диапазоне температур в видимой и ближней инфракрасной областях, и получение в итоге информации о валентном состоянии и сайт-позиции примесных ионов.

Для достижения данной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Исследовать оптические спектры поглощения и кругового дихроизма рассматриваемых материалов при гелиевых и комнатных температурах.

2. Провести регистрацию спектров люминесценции неупорядоченных сред со структурой лангасита, легированных ионами переходных металлов, при гелиевой температуре.

3. Сопоставить полученные в результате применения различных спектроскопических методик экспериментальные данные друг с другом и с имеющимися результатами подобных исследований, описанными в литературе. Сделать вывод о степени окисления и координационном положении легирующих исследуемые структуры ионов переходных металлов.

4. Оценить параметры кристаллического поля и энергии некоторых электронных переходов для определённых в результате проведённого анализа конфигураций.

5. Сравнить оценочные значения энергий с полученными в ходе исследования экспериментальными данными.

6. Исходя из экспериментальных данных, рассчитать величины силы диполя D_{om} и силы вращения R_{om} для отдельных переходов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. При легировании неупорядоченного кристалла $La_3Ga_5SiO_{14}$ примесные ионы Mn встраиваются в октаэдрические позиции кристаллической решетки 1a в валентном состоянии Mn^{4+} (электронная конфигурация d^3), замещая ионы Ga^{3+} .

2. Примесные ионы Co занимают тетраэдрические позиции в структуре $La_3Ga_5SiO_{14}$, имеют валентность 2+ (конфигурация d^7) и находятся в высокоспиновом состоянии.

3. Ионы железа, легирующие структуру $La_3Ga_5SiO_{14}$, имеют электронную конфигурацию d^5 (валентное состояние Fe^{3+}), находятся в

высокоспиновом состоянии и встраиваются преимущественно в тетраэдрические позиции.

4. При легировании кристаллических сред со структурой кальциевого галлогерманата, LGS, LGG, LNG, LTG ионы хрома, замещая ионы Ga^{3+} , встраиваются в кристаллическую решётку в состоянии $Cr^{3+} (d^3)$ в октаэдрические структурные позиции 1a и $Cr^{4+} (d^2)$ в тетраэдрическое окружение. В кристаллах CGG и SGG примесь ионов хрома находится преимущественно в трёхвалентном состоянии в шестерной координации.

Научная новизна работы заключена в следующих положениях:

1. Впервые исследованы спектры индуцированного кристаллическим полем кругового дихроизма кристаллов со структурой лангасита, легированных ионами d-элементов, при гелиевых температурах. При этом выяснены сайт-позиции примесных ионов в кристаллической решётке и их степени окисления.

2. Показано, что ионы железа встраиваются в тетраэдрические позиции кристаллической решётки LGS в трёхвалентном состоянии, в то время как примесные ионы кобальта, которые в LGS так же предпочитают тетраэдрическое окружение, находятся в валентном состоянии Co^{2+} .

3. Исходя из экспериментальных данных, проведена оценка параметров кристаллического поля для исследуемых материалов, при этом показано, что в кристаллической матрице LGS ионы Fe^{3+} и Co^{2+} находятся в высокоспиновом состоянии.

4. При исследовании температурной зависимости спектра люминесценции Co^{2+} определена температура тушения люминесценции с уровня ${}^2E(G)$. Показано, что в рассматриваемом диапазоне температур тушения люминесценции с уровня ${}^4T_1(P)$ не наблюдается.

5. Уточнено значение степени окисления ионов Mn в кристаллической решетке LGS. Показано, что марганец встраивается в

октаэдрические позиции 1a в четырёхвалентном состоянии, замещая ионы Ga^{3+} .

б. Показано, что в гиротропные матрицы LGS, LGG, LNG, LTG ионы хрома входят не только в трёх-, но и в четырёхвалентном состоянии, в то время как в матрицы SGG, CGG примесь хрома встраивается преимущественно в состоянии $3+$.

Все результаты обладают хорошей повторяемостью. Выбор трёх различных спектроскопических методик позволяет путём сравнения полученных данных друг с другом убедиться в справедливости результатов каждого из исследований, кроме того, результаты подтверждаются сравнением с литературными данными об электронных переходах примесных ионов в других кристаллических матрицах. Исследования кристаллов LGS:Mn и LGS:Fe подкреплены результатами ЭПР. Истинность результатов низкотемпературных исследований кристаллов со структурой лангасита, легированных ионами хрома, проверена сравнением с исследованиями, проведенными при комнатной температуре [35]. Всё вышесказанное, а также аккуратные проведение экспериментов и применение теории обеспечивают **достоверность приведённых в работе результатов.**

Теоретическая значимость данной работы определяется уникальностью проведенного фундаментального исследования. Результаты данной работы являются хорошей информационной базой для дальнейшего производства материалов и продуктов на основе исследованных кристаллических структур, в том числе лазеров с перестраиваемой частотой. Тем не менее, в настоящее время трудно указать на практическое использование полученных результатов изучения кристаллических матриц, поскольку непосредственно проведённая работа является подробным фундаментальным исследованием, нацеленным не на производство конкретного продукта, а на накопление информации и создание научной

базы, которая, в свою очередь, является заделом для последующих исследований в области пьезоэлектричества, лазерной оптики, физики наноразмерных объектов и других смежных областей, а также необходимым знанием для производства и возможных перспектив коммерциализации.

Апробация работы и публикации: Основные результаты исследования были доложены на конференции 16-го Международного Молодежного Форума «Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке» в 2012 году в городе Харьков, на XIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества в 2012 году, в городе Екатеринбург, на заседаниях кафедры квантовой электроники МФТИ, а также изложены в статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также входящих в базы Web of Science и Scopus. Суммарно результаты опубликованы в шести источниках.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. При этом общий объем работы составляет 117 листов и включает в себя 38 рисунков, 20 формул, 8 таблиц. Список использованных источников содержит 166 позиций.

Глава 1. Структура гиротропной кристаллической матрицы лантан-галлиевого силиката и изоморфных аналогов, пьезосвойства лангасита

Особенности строения кристаллов лангасита

Структура LGS представляет собой псевдокаркас из чередующихся слоев двух типов (рис. 1). Один слой образован кислородными октаэдрами (позиция 1a, симметрия 32) и искажёнными томсоновскими кубами (позиция 3e, симметрия 2). В центрах октаэдров располагаются ионы трёхвалентного галлия, кубы представляют собой кислородное окружение крупных ионов La^{3+} . Другой слой составляют чередующиеся кислородные тетраэдры двух типов. Тетраэдры 2d (симметрия 3), статистически заселенные ионами Ga^{3+} и Si^{4+} в соотношении 1:1, соосны с оптической осью кристалла, в более крупных тетраэдрах 3f (симметрия 2) располагаются ионы Ga^{3+} . При этом любые два соседних 2d тетраэдра повернуты на 180 градусов относительно главной оптической оси. Наиболее характерная деталь строения кристаллов данного типа – элемент структуры, состоящий из кислородного октаэдра и окружающих его по закону тройной оси 3f-тетраэдров.

Кроме того, в имеющемся структурном каркасе располагаются также дополнительные катионные позиции, являющиеся зеркальными отражениями описанных выше, и образующие псевдокаркас, симметричный исходному. Это позиции октаэдрические 1b, расположенные под и над позициями 1a; скрученные кубы 3f, аналогичные 3e, а также тетраэдры 2d и 3e, расположенные под и над занятыми кубами и тетраэдрами соответственно.

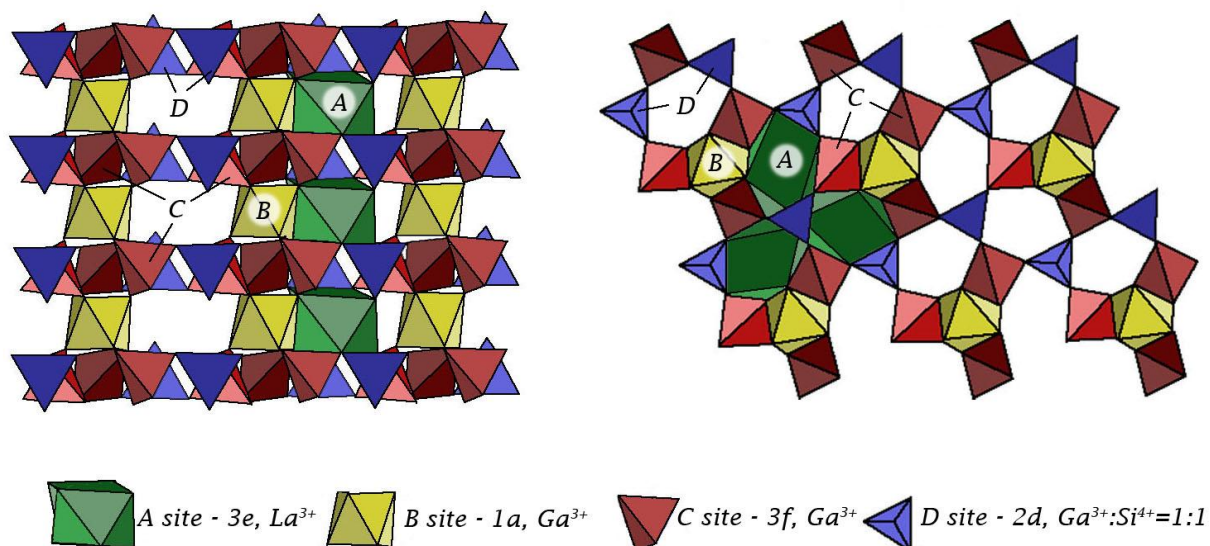


Рисунок 1. – Структура LGS в проекциях, параллельной и нормальной оси c

Пустоты в псевдокаркасе велики даже для крупных ионов La^{3+} и Na^+ , и только в случае соединения, содержащего Ba^{2+} , достигается соответствие размеров пустот и катиона. В силу этого не существует кристаллов со структурой лангасита, содержащих в качестве самого крупного катиона ионы меньшие, чем Nd^{3+} и Ca^{2+} (такие, например, как Sm^{3+}), т.к. стабилизация псевдокаркаса октаэдров и тетраэдров обеспечивается именно крупными катионами в восьмерном кислородном окружении. Среди всего семейства имеющихся соединений Рb-серия содержит более стабильные соединения, чем, например, Na-серия. Среди трёхвалентных кандидатов самым крупным является La^{3+} , однако очевидно, что если бы существовали трёхвалентные ионы с большим ионным радиусом, они бы также входили в кристаллическую решётку структуры лангасита.

Обратная ситуация складывается в случае октаэдрической сайт-позиции: увеличение ионного радиуса катиона приводит к дестабилизации структуры, очевидно, что именно поэтому самые крупные ионы не занимают эту позицию в кристаллической решётке.

Все кислородные полиэдры искажены в силу локальных неоднородностей кристаллического поля, вызванных разупорядоченностью заселения 2d позиции и большим количеством собственных дефектов. Некоторые кислородные полиэдры имеют общие ребра, другие же объединены только вершинами. По три ребра каждого 2d тетраэдра являются общими с томсоновскими кубами, в то время как тетраэдры 3f не объединены ребрами с другими элементами структуры. В силу обобществления большей доли ребер с другими полиэдрами, 2d тетраэдры оказываются сжатыми, и таким образом их объём меньше в сравнении с 3f позициями, это приводит к тому, что в сайт-позиции 2d, как правило, встраиваются катионы, имеющие наименьшие ионные радиусы из всех имеющихся в структуре ионов. Как правило, это оказываются ионы Si^{4+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} , P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} . При этом 2d тетраэдры вытянуты вдоль оси 3, и катион смещён от центра.

3f тетраэдры немного сжаты вдоль оси 2, разброс расстояний Me-O в них больше, чем в тетраэдрах 2d. Причём самое короткое расстояние – Me-O3, где ион кислорода характеризуется координационным числом 3, что приводит к смещению катиона (Ga^{3+} , Fe^{3+} и Ge^{4+}) из центра к O3-O3 ребру.

Позиции 1a имеют три общих ребра с полиэдрами 3e. В описанной структуре растянутые вдоль оси 3 октаэдры окружены по закону тройной оси томсоновскими кубами. Октаэдрические позиции занимают ионы, имеющие средние ионные радиусы, поэтому эта группа самая многочисленная. Среди имеющихся соединений позицию 1a могут занимать ионы Ge^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ga^{3+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sb^{5+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} .

Крупные же катионы, такие как Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Pr^{3+} и т.д. предпочитают 3e сайт-позицию, в которой из 16 имеющихся рёбер одно ребро является общим с октаэдрами 1a, два с тетраэдрами 2d, и четыре с соседними кубами. Степень искажения полиэдра и величина разброса значений зависит от размера катиона и уменьшается с увеличением его ионного радиуса.

У разных представителей семейства лангасита наблюдаются разупорядоченности по одной и более позициям (упорядоченные кристаллы можно выделить в особую группу, и в этой работе мы их не рассматриваем). Так у кристалла CGG разупорядоченными являются октаэдрические позиции 1a и тетраэдрические 3f, занимаемые совместно ионами галлия и германия. В то время как у кристалла LNG разупорядоченной является только одна позиция 1a, при этом процентные соотношения ионов, заселяющих позицию, у кристаллов отличаются. В таблице 1 перечислены соотношения заселения структурных позиций катионами в некоторых лангаситах, а также приведены соотношения расстояния катион-кислород и суммы ионных радиусов свободных ионов.

Рентгеноструктурные исследования показали наличие расщепления позиции 3f на две несколько отличные друг от друга позиции. Изначально авторы [38] отнесли это расщепление смешанному заселению 3f тетраэдров различными ионами в кристалле CGG. Однако позднее исследование распределения функции плотности вероятности в кристалле $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (NGS), аналогичном LGS [39], показало, что, несмотря на заселение позиции 3f ионами одного типа (Ga^{3+}), расщепление тем не менее также имеет место. Это позволяет выдвинуть предположение, что за расщепление в большей степени ответственны не температурные эффекты или смешанное заселение кристаллической позиции, а структурное строение каркаса, обеспеченное кристаллическим полем атомов Nd, Ga1, Ga1, Ga+Si, O1, O2, O3, являющихся базисными для структуры NGS. В то же время для позиции 2d, обладающей смешанной заселённостью, показано наличие относительной стабильности. Расщепление позиции незначительно, $\delta \sim 0.02 \text{ \AA}$, несмотря на разницу в ионных радиусах катионов, заселяющих 2d тетраэдры (0.47 \AA и 0.26 \AA у галлия и кремния соответственно). При этом разные катионы оказываются встроенными в тетраэдры разных размеров, и расхождение ионов кислорода по позиции 2d составляет $\sim 0.2 \text{ \AA}$. Причём ионы Si^{4+} находятся в тетраэдрах меньшего размера, среднее расстояние Si-O равняется $\sim 1.64 \text{ \AA}$, в то время как

Таблица 1. – Средние расстояния Me-O и распределение катионов в кристаллах типа Са-галлогерманата [36].

Кристалл	Позиция			
	3e	1a	2d	3f
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	Ca	Ga:Ge=1:4	Ge	Ga:Ge=3:2
	2.549* (2.495)*	1.919 (1.916)	1.743 (1.78)	1.826 (1.812)
$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	Sr	Ga:Ge=2:3	Ge	Ga:Ge=8:7
	2.654 (2.625)	1.924 (1.932)	1.735 (1.78)	1.812 (1.807)
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	La	Ga	Ga:Si=1:1	Ga
	2.586 (2.555)	1.987 (1.98)	1.741 (1.75)	1.861 (1.85)
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$	La	Ga	Ga:Ge=1:1	Ga
	2.592 (2.555)	1.993 (1.98)	1.803 (1.805)	1.852 (1.84)
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$	La	Ga:Nb=1:1	Ga	Ga
	2.598 (2.555)	1.997 (1.99)	1.829 (1.85)	1.857 (1.85)
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ [37]	La	Ga:Ta=1:1	Ga	Ga
	2.559 (2.555)	1.996 (1.98)	1.829 (1.85)	1.852 (1.85)

*Первая цифра соответствует расстоянию Me-O в кристалле, второе значение приведено для суммы ионных радиусов, величины параметров даны в Å.

ионы Ga^{3+} формируют «большие» тетраэдры со средним расстоянием Ga-O, равным ~ 1.84 Å. В итоге для разных ионов формируется «своя» элементарная ячейка, где анионы разнесены значительно катионов, $0.21-0.25$ Å по

сравнению с 0.08-0.1 Å для, например, Ga в позиции 3f. Элементарные ячейки, содержащие Ga и Si тетраэдры, имеют одинаковые значения a и c . При этом в ячейках с разными катионами в 2d позициях остальные полиэдры «подстраиваются» к геометрическим особенностям имеющегося 2d тетраэдра, меняя свои пространственные показатели. В то же время в случае крупных многогранников с центрами в позициях 1a и 3e, принадлежащих одновременно нескольким элементарным ячейкам, следует ожидать понижения симметрии, поскольку в верхних и нижних тетраэдрических слоях, окружающих слой кубов и октаэдров, около конкретного 1a или 3e полиэдра могут оказаться разные или же одинаковые 3f тетраэдры, имеющие с ним общие вершины.

Пьезоэлектрические свойства кристаллов со структурой Са-галлогерманата

Как известно [40], идеальные монокристаллы пьезоэлектриков, пригодные для использования в основе селективных датчиков и стабилизаторов радиочастот, должны как минимум удовлетворять трём следующим условиям. Во-первых, величина коэффициента электромеханической связи (КЭМС) должна быть больше 10%. Во-вторых, распространение упругих колебаний в среде монокристалла должно проходить с малыми потерями (меньше ~ 1 дБ/мкс \cdot ГГц 2). И, наконец, при комнатных температурах в кристалле должны иметься срезы, значение температурного коэффициента частоты (ТКЧ) которых равно нулю. Не менее желательно отсутствие физических эффектов, приводящих к ухудшениям пьезосвойств, ярким примером является пироэффект в танталате лития,

осложняющий изготовление и приводящий к сравнительно быстрой утрате стабильности параметров.

Наиболее распространённый пьезоматериал, кварц, также обладает целым рядом недостатков, в том числе малой величиной коэффициента электромеханической связи. Для развития акустоэлектроники, требующего появления приборов с широким диапазоном частот, кварц в качестве основного материала, несмотря на очень высокую добротность (порядка 100000) и присутствие срезов с ТКЧ=0, рассматриваться не может. В то время как кристаллические структуры тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и берлинита (Al_2PO_4), обладающие высоким КЭМС и имеющие кристаллографические ориентации с нулевым ТКЧ, по совокупности параметров, в частности низкая добротность, быстрый износ, дороговизна, не могут составить конкуренцию кварцу.

Андреев и Дубовик в 1983 году [41], исследуя акустические свойства недавно открытого кристалла LGS, обнаружили при 20°C наличие кристаллографических ориентаций с нулевым ТКЧ, что послужило началом пристального изучения пьезоэлектрических параметров кристаллов со структурой кальциевого галлогерманата. Достаточно полная информация об акустических и электромеханических параметрах кристаллов LGS, SGG и CGG приведена Каминским в [36].

Изученные КЭМС кристаллов семейства лангаситов в два и более раза превосходят параметры кварца. Так КЭМС LGS составляет 15,8%, в то время как КЭМС кварца равен всего 7%. Помимо этого лангаситы и изоструктурные аналоги имеют срезы с нулевым ТКЧ, что позволяет создавать приборы с высокой температурной стабильностью. Установлено, что положение экстремума параболы второго порядка, которой описываются температурные зависимости упругих колебаний, до 7 раз менее чувствительно к углу среза, чем у кварца. Также к положительным характеристикам кристаллов лангасита можно добавить низкую скорость распространения поперечных объёмных и поверхностных акустических волн

и рекордно малое поглощение акустических колебаний (порядка 0,5 дБ/мкс·ГГц), отсутствие фазовых переходов второго рода вплоть до температуры плавления, отсутствие сегнетоэлектричества.

В 1985 году в ОАО «Морион» [42] из кристаллов лангасита были изготовлены первые резонаторы разных типов колебаний (в частности, продольных, изгибных и т.д.). Характеристики резонаторов на основе лангасита до 5 раз более устойчивы к сохранению параметров в сравнении с приборами на основе танталата лития, а также имеют в 3 раза более высокое емкостное отношение C_0/C_q и до 18 раз большую динамическую индуктивность L_q по сравнению с кварцевыми резонаторами.

В последнее десятилетие исследования кристаллов семейства лангасита обращены к следующим направлениям:

- С целью создания высокочастотных (от 2ГГц) приборов на ПАВ, выращивание монокристаллов диаметром около 10 см, в которых отсутствуют трещины, неоднородности, дислокации и прочие макроскопические дефекты [43].

- В целях снижения стоимости производства кристаллов осуществляется поиск и рост изоструктурных аналогов лангасита, в частности упорядоченных $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, пьезосвойства которых практически не уступают LGS, и при этом расходы на материалы для шихты снижены за счет различий в элементном составе [44].

- Получение тонких плёнок LGS и изоструктурных аналогов для СВЧ-резонаторов и высокочастотных фильтров на ОАВ [45].

- Уточнение структуры чистых и примесных лангаситов, в частности, установление валентных состояний и сайт-позиций примесей на основе оптических измерений, чему и посвящена данная работа [8, 21, 25-26, 39].

Таким образом, благодаря уникальному сочетанию параметров лангасит является перспективным материалом для удовлетворения потребностей акустоэлектроники XXI века.

Глава 2. Краткая справка об используемом в работе оборудовании

В работе использовалось следующее оборудование:

1. Дихрограф MarkIII - Jobin Yvon,
2. Спектрофотометр Hitachi 330,
3. Установка для регистрации спектров люминесценции, собранная на основе монохроматора МДР-23,
4. Криостат замкнутого цикла CCS-150 СТИ-Cryogenics,
5. Вакуумная система Adixen, термоконтроллер Lakeshore 325, компрессор СТИ-Cryogenics 8000, ИК-Фурье спектрометр Varian 3100 FT IR.

Дихрограф MarkIII - Jobin Yvon

Дихрограф – прибор, предназначенный для регистрации спектров разностной оптической плотности поглощения света правой и левой круговой поляризации оптически-активных кристаллических сред и растворов. Принципиальная оптическая схема прибора представлена на рисунке 2. Свет от источника проходит через двойной монохроматор и подаётся на акустооптический модулятор. Подбором параметров добиваются того, чтобы на выходе из модулятора световой сигнал имел поочередно правую и левую круговые поляризации, далее этот переменный сигнал попадает на образец. Если исследуемое вещество обладает оптической активностью, то в области поглощения интенсивность света, прошедшего через образец, для правой и левой круговых поляризаций меняется по-

разному. В итоге на фотоэлектронном умножителе (ФЭУ) появляется сигнал, являющийся суммой постоянного сигнала и переменного, зависящего от величины кругового дихроизма. Величина постоянного сигнала зависит от спектрального распределения источника света, исследуемого образца и пропускания монохроматора. Отношение величины переменного сигнала к величине постоянного и определяет сигнал кругового дихроизма.

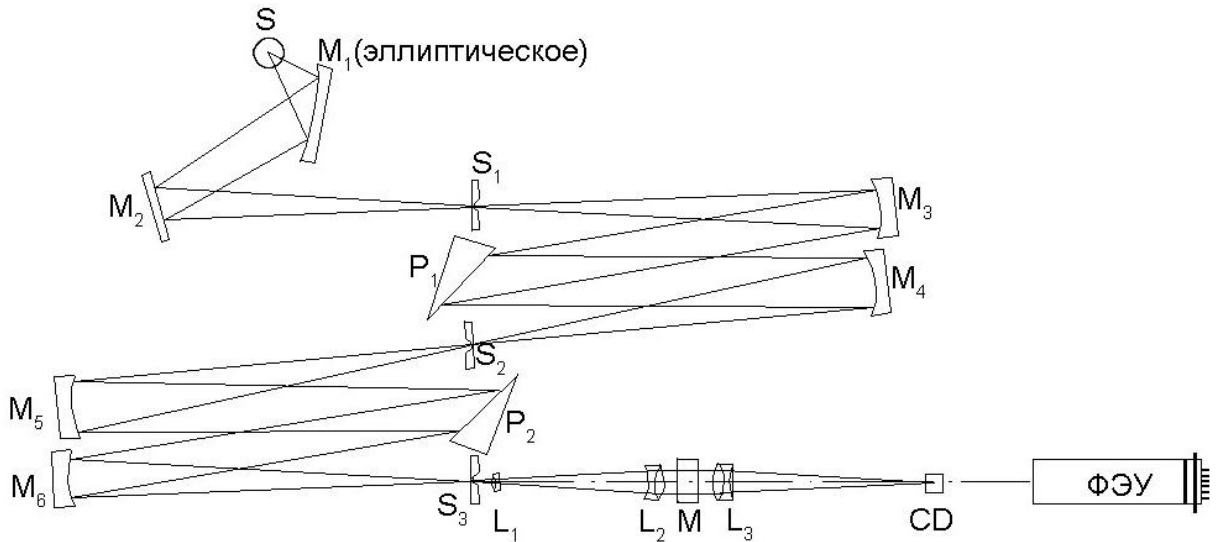


Рисунок 2. – Оптическая схема дихрографа. S – источник света, M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6 – зеркала, P_1 , P_2 – призмы, S_1 , S_2 , S_3 – щели, L_1 , L_2 , L_3 – объективы, M – упругооптический модулятор, CD – дихроичный образец

Источником света S служит ксеноновая лампа OSRAM XBO-250, мощность 250 Вт. После отражения в эллиптическом зеркале M_1 и плоском зеркале M_2 свет от источника попадает на входную щель S_1 монохроматора. Монохроматор представлен двумя автоколлимационными призмами, изготовленными из синтетического кварца высокого оптического качества. Через щель S_1 и зеркало M_3 , в фокусе которого и расположена щель, параллельный пучок света попадает на призму P_1 , разложенный в спектр свет из P_1 фокусируется сферическим зеркалом M_4 в промежуточной щели S_2 , которая также находится в фокусе зеркала M_5 . Система M_5 - P_2 - M_6 - S_3 представляет вторую ступень двойного монохроматора. В результате после

прохождения двух ступеней удаётся увеличить дисперсию и значительно понизить количество рассеянного света на выходной щели S_3 двойного монохроматора.

Призма P_1 вырезана таким образом, что оптическая ось кристалла перпендикулярна грани с зеркальным покрытием и параллельна основанию призмы, при этом свет, падающий на P_1 , проходит в направлении, близком к направлению оптической оси кварца. В этом случае линейным (и тем более круговым) двулучепреломлением, возникающим в кварце, который, как известно, является одноосным кристаллом, можно пренебречь. В призме P_2 , напротив, оптическая ось параллельна и основанию призмы, и грани с зеркальным покрытием. Это означает, что на выходе из призмы появляются два луча света с линейной поляризацией, плоскости поляризации которых ортогональны. При этом необыкновенный луч отклоняется сильнее, чем обыкновенный, поскольку показатель преломления для необыкновенного луча в кварце больше, чем для обыкновенного ($n_e > n_o$). Необыкновенный луч обрезает диафрагма S_3 . В итоге на выходе из двойного монохроматора остаётся линейно поляризованный свет, плоскость поляризации которого параллельна плоскости выходной щели.

Из двойного монохроматора линейно поляризованный свет попадает на коллиматорную линзу L_1 , далее параллельный световой пучок, сформированный объективом L_2 , проходит через акустооптический модулятор и объектив L_3 , который фокусирует модулируемый свет на измеряемом образце. За образцом установлен фотоумножитель.

Важную роль в устройстве играет фотоупругий модулятор, в основе работы которого лежит эффект изменения показателя преломления фотоупругой среды (плавленый кварц) при приложении к ней механического напряжения. Под влиянием деформации оптически изотропная среда начинает обладать свойствами одноосной среды, в которой оптическая ось направлена вдоль линии приложения деформации. Для такой среды существуют две собственные волны, направления колебаний которых

соответственно параллельно направлению оптической оси и перпендикулярно ему. При этом свет, распространяющийся перпендикулярно наведённой деформацией оптической оси, испытывает двулучепреломление. И в общем случае линейно поляризованный свет приобретает эллиптическую поляризацию.

Показатели преломления для собственных волн равны [46]

$$n_o = \frac{1}{\sqrt{a_0 + p_{12}u}} = \frac{1}{\sqrt{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{p_{12}u}{a_0}}} \approx n - \frac{1}{2} n^3 p_{12}u$$

$$n_e = \frac{1}{\sqrt{a_0 - p_{11}u}} = \frac{1}{\sqrt{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{p_{11}u}{a_0}}} \approx n + \frac{1}{2} n^3 p_{11}u$$

$$\Delta n = n_e - n_o = -\frac{1}{2} n^3 u (p_{11} - p_{12}) \approx \frac{1}{2} n^3 u p_{эфф} \quad (1).$$

Здесь n – показатель преломления недеформированной среды, p_{11} и p_{12} – независимые упругооптические коэффициенты.

Откуда получаем для разности фаз между собственными волнами линейной поляризации

$$\Gamma = \frac{2\pi \bar{t}}{\lambda} \Delta n = \frac{\pi \bar{t}}{\lambda} n^3 p_{и} \quad (2),$$

где через \bar{t} обозначена длина оптического хода света в модуляторе.

Для того чтобы на выходе получить круговую правую или левую поляризацию, разность фаз должна составлять $\frac{\pi}{2}$ и $-\frac{\pi}{2}$ соответственно. Если разность фаз будет меняться периодически, то возникнет модуляция эллиптичности. Иными словами, требуется осуществить такую деформацию сред, чтобы при растяжении или сжатии получать необходимую разность фаз (1,98 рад). В нашем случае растяжение и сжатие упругой среды осуществляется распространяющимися в ней акустическими волнами.

Рассмотрим распространение акустических волн в акустоупругой среде на примере продольной волны в бесконечном тонком стержне. В этом случае

возникает продольная деформация, представляющая собой растяжение либо сжатие. Поскольку в этом случае от нуля отлична только z-компонента тензора упругости, общее уравнение движения [47] принимает вид:

$$\rho \ddot{u}_z = \frac{\partial G_{zk}}{\partial x_k} \quad (3),$$

откуда

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} - \frac{\rho}{E} \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = 0 \quad (4).$$

Волновое уравнение (3) описывает распространение продольных колебаний, распространяющихся в бесконечном тонком упругом стержне со скоростью $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$.

Полагая оба конца стержня длиной l свободными, найдем собственные частоты рассматриваемых колебаний, решая уравнение с учётом, что при $z=0$, $z=l$ $G_{zz} = E u_{zz} = 0$, а значит, $\frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$. Решение будем искать в виде

$$u_z = A \sin \Omega_k t \sin kz, \text{ где } \Omega_k = k \sqrt{\frac{E}{\rho}}.$$

Принимая во внимание граничные условия, получаем

$$kl = \pi n, \quad k = \frac{\pi n}{l}, \quad \Omega_k = \frac{\pi n}{l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (5),$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

Из вышеизложенного следует, что фотоупругий стержень является резонансной средой, и в нём могут распространяться волны с определёнными частотами.

Акустооптический элемент должен быть изготовлен из высококачественного плавленого кварца. Дефекты, вызывающие двулучепреломление, недопустимы. Две шайбы из пьезокерамики с прикреплённой к ним балластной нагрузкой служат источником акустической волны.

Модулятор расположен в оптической схеме прибора таким образом, что плоскость продольных деформаций (и индуцируемая в фотоупругой среде оптическая ось) расположена под углом 45 градусов к плоскости поляризации света, выходящего из двойного монохроматора. Для возбуждения модулятора используется первая собственная частота колебаний в упругом стержне [47]

$$\Omega_1 = \frac{\pi}{l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (6).$$

При этом $l = \frac{\lambda_s}{2}$, где λ_s - длина волны звука в среде.

Тогда, используя (2) и (6), для разности фаз собственных волн получаем:

$$\Gamma = \frac{\pi t}{\lambda} n^3 p A \sin \Omega_1 t \sin \frac{2\pi z}{\lambda_s} = \Gamma_0 \sin \Omega_1 t \quad (7).$$

Иными словами, модулятор при подаче на него переменного напряжения преобразует линейно-поляризованный свет в эллиптически поляризованный, поляризация которого является функцией времени.

Обозначим полный световой поток на выходе модулятора через Φ_0 [48]

$$\begin{aligned} \Phi_l &= \frac{\Phi_0}{2} (1 + \sin \Gamma) = \frac{\Phi_0}{2} [1 + \sin(\Gamma_0 \sin \Omega t)], \\ \Phi_r &= \frac{\Phi_0}{2} (1 - \sin \Gamma) = \frac{\Phi_0}{2} [1 - \sin(\Gamma_0 \sin \Omega t)], \\ \Phi_0 &= \Phi_l + \Phi_r \end{aligned} \quad (8).$$

После прохождения через дихроичное вещество левая и правая круговые поляризации будут ослаблены по-разному (в зависимости от величины эффекта кругового дихроизма).

Тогда, обозначив световой поток после прохождения через образец Φ' , получим:

$$\begin{aligned}
\Phi'_l &= \frac{\Phi_0}{2} [1 + \sin(\Gamma_0 \sin \Omega t)] e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}}, \\
\Phi'_r &= \frac{\Phi_0}{2} [1 - \sin(\Gamma_0 \sin \Omega t)] e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}}, \\
\Phi' &= \Phi'_l + \Phi'_r = \frac{\Phi_0}{2} [(e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}} + e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}}) + (e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}} - e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}}) \sin(\Gamma_0 \sin \Omega t)]
\end{aligned} \tag{9}$$

Конечно, надо понимать, что разделение потока — не более чем математический приём, и в действительности мы имеем дело с одним световым потоком переменной эллиптичности, который падает на образец и далее на фотоумножитель.

Сигнал на фотоэлектронном умножителе зависит от полного падающего потока и от чувствительности ФЭУ. Тогда, разделив постоянную и переменную части потока, мы получаем, что сигнал на ФЭУ состоит из постоянной части

$$V_C = \frac{S\Phi_0}{2} (e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}} + e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}})$$

и переменной части

$$V_A = \frac{S\Phi_0}{2} [e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}} - e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}}] \sin(\Gamma_0 \sin \Omega t),$$

где S — чувствительность ФЭУ.

Причём переменная часть значительно меньше, чем постоянная.

Пик запаздывания для нормально падающего пучка в дихрографе равен 1.98 рад. С помощью регулировки подаваемого напряжения на модулятор эта величина поддерживается постоянной. Разложим функцию $\sin(\Gamma_0 \sin \Omega_1 t)$ в ряд по функциям Бесселя:

$$\frac{1}{2} \sin(\Gamma_0 \sin \Omega_1 t) = J_1(\Gamma_0) \sin \Omega t + J_3(\Gamma_0) \sin 3\Omega t + J_5(\Gamma_0) \sin 5\Omega t + J_7(\Gamma_0) \sin 7\Omega t + \dots \tag{10},$$

где J_1, J_3, J_5, J_7 — функции Бесселя, имеющие в $\Gamma_0 = 1.98$ рад. значения:

$$\begin{aligned}
J_1(1.98) &= 0.578, \\
J_3(1.98) &= 0.129, \\
J_5(1.98) &= 0.007, \\
J_7(1.98) &= 0.0002.
\end{aligned}$$

Из приведённых соотношений видно, что гармониками седьмого и высших порядков можно пренебречь в силу малой величины их амплитуд.

С помощью емкостного фильтра переменная часть сигнала отделяется от постоянной, далее сигнал подается на усилитель переменного тока. Сильная обратная связь обеспечивает высокую стабильность и линейность усилителя. Из приведённых выше рассуждений о пренебрежении гармониками выше 5-го порядка следует, что полоса пропускания усилителя должна покрывать диапазон частот $1\Omega - 5\Omega$. Усиленный переменный сигнал подаётся на синхронный фазовый детектор, вибрационное реле которого колеблется в фазе с напряжением, возбуждающим модулятор.

Выпрямленный сигнал на выходе детектора описывается выражением:

$$V_A = G \frac{S\Phi_0}{2} [e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}} - e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}}] \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \sin(\Gamma_0 \sin \Omega t) d\Omega t = G \frac{S\Phi_0}{2} [e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}} - e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}}] \Omega_0(\Gamma) \quad (11).$$

Здесь $\Omega_0(\Gamma)$ – функция Вебера-Ломмеля, G – коэффициент усиления усилителя переменного тока. При $\Gamma_0 = 1.98$ функция Вебера-Ломмеля достигает первого максимума, который равен $\Omega_{\max} = \Omega(1.98) = 0.791$, а значит, и выражение (11) также достигает максимума.

Отношение выпрямленного переменного сигнала к постоянному описывается выражением:

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{0.791G(e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}} - e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}})}{e^{\frac{-4\pi\kappa_l d}{\lambda}} + e^{\frac{-4\pi\kappa_r d}{\lambda}}} = 0.791G \operatorname{th} \left[\frac{2\pi(\kappa_l - \kappa_r)d}{\lambda} \right] \quad (12).$$

Как видно, (12) не зависит от начального потока Φ_0 , чувствительности ФЭУ S и поглощения образца. Эта величина всегда удовлетворяет соотношению $\frac{2\pi(\kappa_l - \kappa_r)d}{\lambda} < 0.05$, т.е. мала. Учитывая это, получаем

$$\operatorname{th} \left[\frac{2\pi(\kappa_l - \kappa_r)d}{\lambda} \right] \approx \frac{2\pi(\kappa_l - \kappa_r)d}{\lambda}, \text{ а значит}$$

$$\frac{V_D}{V_C} = 1.582G\pi(\kappa_l - \kappa_r) \frac{d}{\lambda} \quad (13).$$

На практике как правило не используют коэффициенты экстинкции, используемые в основном в теории, а применяют молекулярные коэффициенты поглощения ε_l и ε_r .

Тогда, делая такую замену коэффициентов в (13), получим

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{0.791G(\varepsilon_l - \varepsilon_r)cd}{2lge} = 0.91G(\varepsilon_l - \varepsilon_r)cd \quad (14).$$

Таким образом, величина отношения сигналов является прямой мерой эффекта кругового дихроизма.

Технически вычисление отношения обеспечено использованием потенциометра. Напряжение V_C подаётся на скользящий контакт и сравнивается с напряжением V_D . Полученная разность сигналов передаётся на сервомотор, который передвигает скользящий контакт до выравнивания сигналов.

Знак величины выпрямленного сигнала V_D зависит от кругового дихроизма и может принимать отрицательные значения, в то время как постоянный сигнал V_C всегда положителен. Чтобы избежать возможных ошибок измерений, сигнал V_C подаётся на инвертор с коэффициентом усиления -1, после чего сигнал $+V_C$ подаётся на один конец потенциометра, а $-V_C$ – на другой. В итоге в центре потенциометра сигнал равен нулю, тогда по одну сторону от этой точки проводится регистрация отрицательного дихроизма, а по другую – положительного.

Световой поток, падающий на входную щель монохроматора, не имеет постоянной интенсивности по спектру. Влияние этого фактора необходимо исключить при измерении величины сигнала дихроизма. В виду этого в приборе используются два устройства для поддержания постоянной составляющей выходного сигнала на одинаковом уровне в спектральном диапазоне. Первое, служащее для исключения влияния дисперсии призмного монохроматора, реализовано механически в виде «профильного кулачка», устанавливаемого на валу привода, соединяемого с шаговым

мотором и осуществляющего поворот столиков с призмами при сканировании спектра. Второе представляет из себя автомат напряжения, осуществляющий регулировку подачи напряжения на фотоэлектронный умножитель при изменении постоянной компоненты выходного сигнала.

Калибровка дихрографа проводилась в соответствии со стандартами 10-камфорсульфоновой кислоты и изоандростерона. Относительная погрешность метода калибровки чувствительности при этом не превышает 1,5% в видимом диапазоне спектра и 5% в ближнем ультрафиолете (>200 нм), абсолютная погрешность методики калибровки по длинам волн не превышает 0,5 нм, что покрывается паспортной погрешностью прибора (не больше 0,8 нм). Однако, погрешности измерений пренебрежимо малы по сравнению с неучитываемыми погрешностями измеряемых образцов, обусловленными внутренними напряжениями, неотслеживаемыми дефектами, неравномерным распределением примесей в процессе роста и пр.

Спектрофотометр Hitachi-330

Используемый в работе спектрофотометр представляет собой двухканальный прибор, позволяющий осуществлять запись спектров поглощения и пропускания кристаллов и растворов в диапазоне 185-2600 нм. Принцип работы заключается в расщеплении пучка света от источника на два и последующем сравнении «опорного» светового пучка, подаваемого прямо на детектор, с ослабленным пучком, прошедшим через образец. Как известно из закона Бугера-Ламберта-Бера, интенсивность света, проходящего через поглощающее вещество, убывает по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-\kappa \cdot l} \quad (15).$$

Однако для удобства измерений многие приборы, в том числе и использованный в работе спектрофотометр, используют шкалу десятичных логарифмов. Тогда закон Бугера-Ламберта-Бера запишется в виде

$$I = I_0 10^{-D} \quad (16).$$

При этом ослабление поглощения зависит от концентрации поглощающих центров, собственного молярного коэффициента экстинкции и длины пути света в образце.

Прибором регистрируется десятичная оптическая плотность D

$$D = \varepsilon c l \quad (17),$$

где ε – молярный коэффициент поглощения в $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$, c – концентрация поглощающих центров в $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$, l – толщина образца в см .

Оптическая схема прибора представлена на рисунке 3.

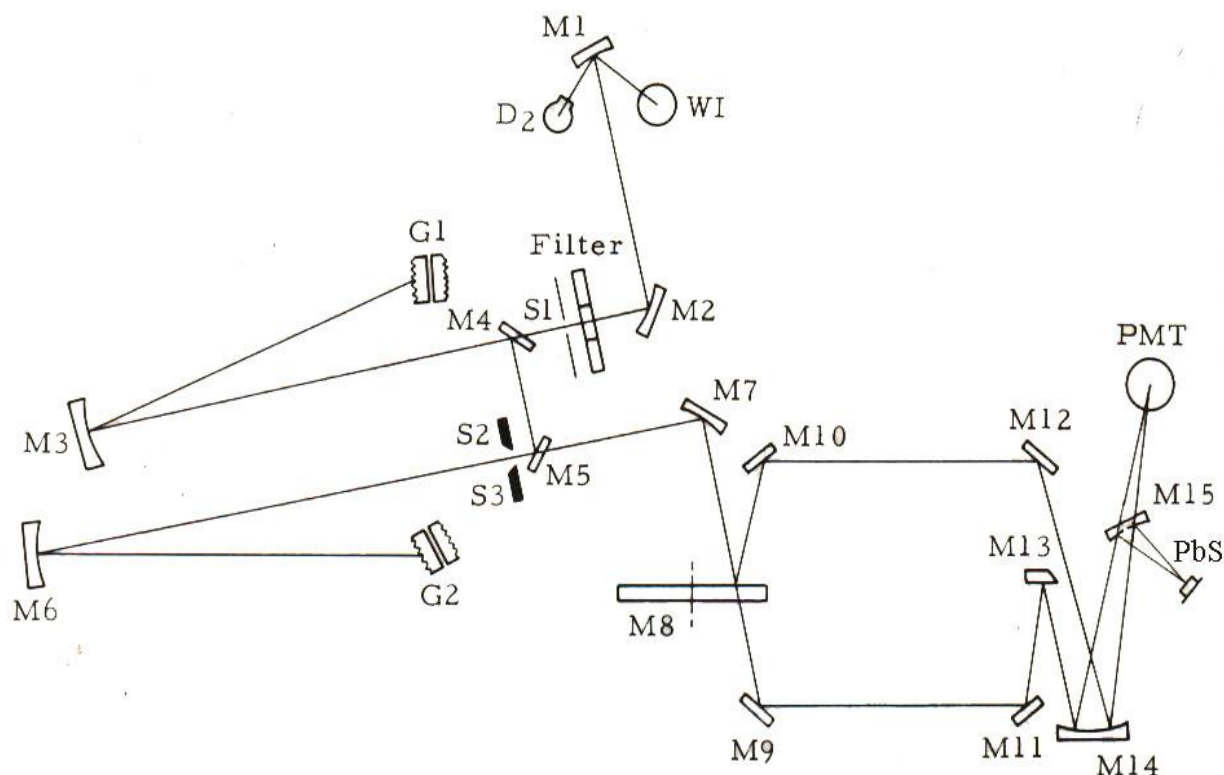


Рисунок 3. – Оптическая схема спектрофотометра Hitach-330

В качестве источника света в видимой и ближней инфракрасной областях используется вольфрамовая лампа, в ультрафиолетовой части спектра используется дейтериевая лампа. Свет от источника, проходя через систему зеркал и двойной решётчатый монохроматор, с помощью вращающегося зеркального диска с отверстиями М8, разделяется на два канала, в один из которых помещается кювета или кристалл образца. Свет из обоих каналов поочередно подаётся на детектор. В ИК диапазоне детектором служит элемент на основе PbS, а в видимой и ультрафиолетовой областях – фотоэлектронный умножитель. Технические данные прибора объединены в таблицу 2.

Таблица 2. – Основные характеристики спектрофотометра Hitachi-330.

Характеристика	Видимый и УФ диапазон	Ближний ИК диапазон
Спектральный диапазон, нм	185-878	878-2600
Абсолютная погрешность измерения, нм	±0,2	±1
Диапазон фотометрических измерений, ABS (ед. оптической плотности)	0-4	
Абсолютная погрешность измерений оптической плотности, ABS	±0,002 (в диапазоне 0-0,5 ABS)	
	±0,004 (в диапазоне 0,5-1 ABS)	
Максимальный размах шкалы, ABS	0-4	
Минимальный размах шкалы, ABS	0-0,01	

Установка для регистрации спектров люминесценции и прочее оборудование

Для регистрации спектров люминесценции использовалась установка, собранная на базе светосильного монохроматора МДР-23, принципиальная оптическая схема которой изображена на рисунке 4.

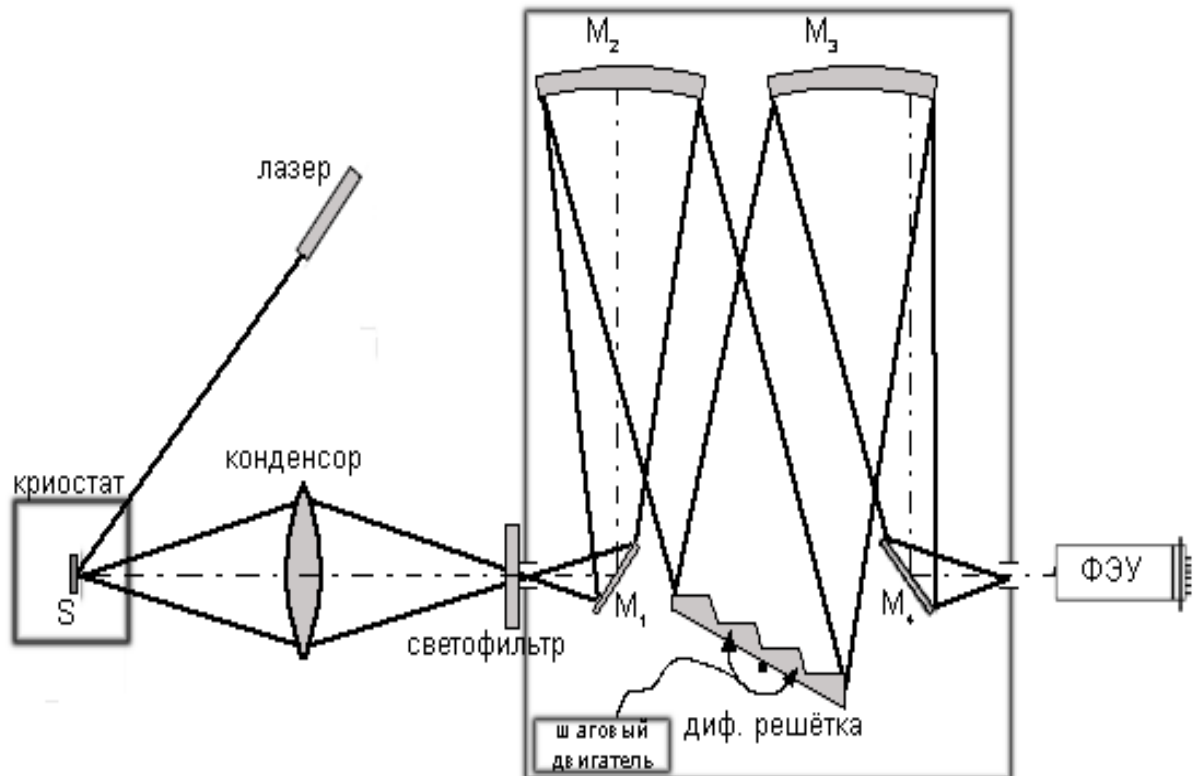


Рисунок 4.— Установка для регистрации спектров люминесценции. S — исследуемый образец, M₁, M₂, M₃, M₄ — зеркала, дифракционная решётка находится на поворотном столике, соединённом с шаговым мотором, обеспечивающим сканирование спектра

Данная установка позволяет проводить измерения в диапазоне 200-2000 нм. Диапазон достигается использованием различных дифракционных решёток, сканирование спектра производится с использованием поворотной системы, на которую установлена дифракционная решётка. В качестве источника света может использоваться не только лазер, но и другой

источник, например, ртутная лампа. Излучение источника фокусируется на входную щель монохроматора и после прохождения через него попадает на ФЭУ. Сигнал с ФЭУ поступает на усилитель постоянного тока, откуда подаётся на АЦП и далее обрабатывается с помощью специально созданного для данной установки программного обеспечения. Высокое напряжение (1 кВ) для питания ФЭУ поступает с высоковольтного выпрямителя ТВ-2. Основные характеристики монохроматора МДР-23 приведены в таблице 3.

Таблица 3. – Технические данные монохроматора МДР-23.

Диапазон работы, нм	200-2000		
Фокусное расстояние зеркального объектива, мм	600		
Сменные дифракционные решётки			
Число штрихов на мм	1200	1200	600
Рабочая область, нм	200-500	350-1000	700-2000
Область максимальной концентрации энергии, нм	250	500	1000
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	1,3	1,3	2,6
Щели			
Пределы раскрытия, мм	от 0 до 2,2		
Точность отсчета, мм			
при раскрытии от 0 до 0,2 мм	0,001		
при раскрытии от 0,2 до 2,2 мм	0,01		
Скорость сканирования, нм/мин	от 0,2 до 80		

Прочее оборудование, использованное в данном исследовании для обеспечения низкотемпературных измерений, включает в себя гелиевый криостат замкнутого цикла Janis CCS-150 СТИ-Cryogenics, вакуумную систему, состоящую из форвакуумного и турбомолекулярного насоса, Adixen

Drytel 1025, термпарного и ионизационного вакуумметров Adixen 2009, считывающего блока вакуумметра Adixen 2000, термоконтролера Lakeshore 325, с установленным в криостате термодатчиком на основе кремниевого диода DT-670, а также компрессора с воздушным охлаждением STI-Cryogenics 8200. Для подтверждения наличия некоторых слабых полос поглощения в ИК-области спектра использовался ИК-Фурье спектрометр Varian 3100 FT IR.

Глава 3. Чистые и легированные кристаллы семейства лангасита, а также примеси переходных металлов в различных кристаллических матрицах

В начале 80-х годов прошлого столетия наблюдался бурный рост исследований, направленных на поиск новых кристаллических сред для лазерной техники. Именно в это время, в 1980 году Миллем Б.В. в Московском государственном университете была впервые выращена [49] кристаллическая структура кальциевого галлогерманата $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (пространственная группа D_3^2 - P321 [50]). При определенных соотношениях фазового состава расплава из шихты, используемой для роста кальций-галлиевого граната ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) [36], удалось вырастить новую кристаллическую структуру с отличной от граната морфологией. При исследовании структурных и кристаллических свойств выяснилось, что новый материал обладает интересными особенностями, в том числе высокой концентрацией дефектов, структурной неупорядоченностью по двум сайт-позициям и имеет двухслойное строение (см. гл. 1), что позволяет предположить наличие уширения линий в оптических спектрах, и, соответственно, вероятность использования его в качестве активной среды для лазеров с перестраиваемой частотой. Это стимулировало дальнейшее изучение возможности синтеза изоструктурных аналогов. В настоящее время кристаллическое семейство со структурой кальциевого галлогерманата насчитывает более 200 представителей, обладающих как упорядоченной, так и разупорядоченной по одной или нескольким сайт-позициям структурой [36].

Спектроскопия примесных ионов переходных металлов в различных кристаллических структурах

Электронные переходы внутри d-оболочки запрещены по чётности, однако эффективное заимствование энергии из смешанных с ними разрешённых переходов частично снимает этот запрет, в итоге в спектрах ионов переходных металлов проявляются запрещённые переходы и наблюдается вибронная структура, что вызывает интерес к возможности их использования в квантовой электронике. Помимо этого различные легированные материалы могут обладать пьезоэлектрическими, сегнетоэлектрическими, нелинейными оптическими, магнитными и прочими свойствами, делающими данные материалы объектами внимания специалистов.

Переходные металлы группы железа (3d) характеризуются незаполненной внешней d-оболочкой, в результате чего у представителей группы наблюдается наличие устойчивых форм различных валентных состояний. Причём под воздействием излучения возможны фотохимические переходы из одних валентных состояний в другие. Так в случае полудрагоценного кристалла аметиста, представляющего собой кварц с примесью ионов железа, глубокий фиолетовый оттенок кристалл получает за счёт наличия поглощающих центров с катионом Fe^{4+} . Однако степень окисления +4 для железа не является устойчивой по сравнению с гораздо более широко встречающимися +2 и +3. При воздействии солнечного света через некоторое время аметист “теряет цвет” и либо заметно бледнеет, либо становится прозрачным. Это обусловлено восстановлением Fe^{4+} [51]. Возвращение окраски возможно при воздействии на кристалл гамма-излучением, окисляющим ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} обратно до Fe^{4+} .

Ионы ^{55}Mn могут входить в различные соединения в степенях окисления от +2 до +7. При этом степень окисления +7 является неустойчивой, что можно наблюдать на примере раствора KMnO_4 , где изначально содержится Mn^{7+} , раствор имеет интенсивную малиновую окраску, которая по прошествии некоторого времени сменяется рыже-коричневой в силу восстановления Mn^{7+} до Mn^{4+} .

Mn^{5+} имеет электронную конфигурацию d^2 , как и Cr^{4+} . Спектроскопия Mn^{5+} изучалась в [52]. Первой кристаллической структурой, содержащей примесь d^2 ионов, на которой наблюдалась лазерная генерация с $^3\text{T}_2$ уровня, был легированный Cr^{4+} форстерит (Mg_2SiO_4), в котором в силу сильного расщепления возбуждённого терма в кристаллическом поле проявлялась квази-четырёхуровневая схема [53]. Несколько позднее Меркль и др. наблюдали лазерную генерацию на легированных Mn^{5+} орто-ванадатах бария ($\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$) [54], однако в данном случае, несмотря на одинаковую электронную конфигурацию ионов-активаторов, лазерное излучение происходило по трёхуровневой схеме. При этом уровень ^1E оказался более низколежащим, чем уровень $^3\text{T}_2$, что является хорошей иллюстрацией важности вклада кристаллического поля в оптические свойства материала.

Несмотря на то, что ионы d-элементов обладают рядом оптических свойств, таких как уширение линий в спектрах поглощения и излучения, наличие низко лежащих возбуждённых уровней с большим временем жизни и т.д., делающих их перспективными лазерными активаторами, важным моментом является поиск кристаллической среды, в которую необходимо поместить эти ионы, чтобы достичь необходимого взаимного расположения возбуждённых уровней, возможного их расщепления под действием кристаллического поля. Так в d^2 элементах положение уровня $^3\text{T}_2$ сильно зависит от величины кристаллического поля, в то время как положение уровня ^1E при величинах $Dq/B > 2$ [55] от кристаллического поля практически не зависит. При величине кристаллического поля $Dq/B < 16$, уровень $^3\text{T}_2$ лежит

ниже, чем 1E . Если же кристаллическое поле превышает эту величину, картина меняется на противоположную – самыми низколежащими уровнями становятся перемешанные 1T_2 и 1E состояния, образованные от 1D терма свободного иона [55]. Поиску удовлетворяющего требованиям лазерной оптики соотношения свойств кристаллической матрицы и иона активатора, или, иными словами, изучению спектров ионов переходных металлов в различных как упорядоченных, так и разупорядоченных структурах было посвящено огромное количество работ за последние несколько десятилетий. Отдельные особо удачные сочетания заняли прочную позицию в лазерной оптике, например, широко известный рубин, где ионом активатором является трёхвалентный хром, а кристаллической матрицей – оксид алюминия (корунд) Al_2O_3 , или не менее знаменитый сапфир с примесью Ti^{3+} . А также $Cr^{4+}:YAG$, $Cr^{3+}:LiSAF$, $Co^{2+}:MgF_2$, $Co^{2+}:ZnF_2$ и $Ni^{2+}:MgF_2$ и др. [56-58]. Однако, несмотря на существование обширного ряда кристаллических матриц и наличие необходимых свойств у ионов переходных металлов, далеко не все материалы оказались пригодны для использования в лазерной технике. Существует ряд эффектов, препятствующих наличию устойчивой генерации. Например, лазерная генерация наблюдалась в кристаллах с примесью Co^{2+} в диапазоне 1,5-2,4 мкм [59] и с примесью Ni^{2+} в диапазоне 1.15-1.80 мкм [60] с той лишь оговоркой, что работа лазера была возможна исключительно при низких температурах. Попытки добиться получения стимулированного излучения при комнатной температуре не увенчались успехом, поскольку при повышении температуры наблюдалось быстрое тушение люминесценции за счет безызлучательных переходов, взаимодействия с фононами кристаллической решётки и поглощения из возбуждённых состояний.

Общая картина спектральных особенностей соединений четырёх- и шестикоординационных комплексов с Mn^{4+} рассмотрены Ливером в [61]. Кристаллические структуры, легированные ионами четырёхвалентного марганца, являются перспективным материалом для использования в

приборах с оптической записью информации, а также для создания голографических объектов [62]. Так при облучении двумя различными типами источников на кристалле $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ удалось получить голографическую дифракционную решётку [63].

В силу наличия двух и более устойчивых валентных состояний ионов переходных металлов, при выращивании примесных кристаллов ионы примеси могут входить в кристаллическую решётку в различных степенях окисления одновременно [4-6, 64]. Так в [5] железо находится в структурных позициях ниобата лития LiNbO_3 как в двух-, так и в трёхвалентном состояниях. Авторы [64] приводят расчёт соотношения концентраций ионов железа в различных степенях окисления в MgO . Вуд и Ремейка [4] исследовали целый ряд кристаллов со структурой граната с примесью кобальта, причём было показано одновременное наличие в кристаллической решётке как Co^{2+} так и Co^{3+} . В данной работе изучены спектральные характеристики кристаллов лангасита, содержащих одновременно трёх- и четырёхвалентный хром.

Проявление дефектной структуры нелегированных представителей семейства лангасита в оптических спектрах

Разупорядоченность структуры кристаллов семейства лангасита определяет наличие большого числа дефектов, проявление которых можно наблюдать в спектрах поглощения и кругового дихроизма. Так при совместном заполнении одной кристаллической позиции двумя типами атомов, имеющих разные ионные радиусы и степени окисления, неизбежно появляются сильные искажения кристаллических полей окружения катионов,

а также различные типы дефектов, в том числе кислородные, выполняющие роль компенсаторов заряда. Так на примере LGS, позиция 2d, тетраэдр, заселена ионами Si^{4+} с ионным радиусом $0,26 \text{ \AA}$ и Ga^{3+} с ионным радиусом $0,47 \text{ \AA}$ (см. главу 1). Появление дефектов при таком строении неизбежно. Их концентрация в конкретной части кристалла зависит от заполнения окружающих разупорядоченных позиций теми или иными ионами. И, как было показано Бурковым и др. [65], расхождение результатов для образцов, вырезанных из разных частей одного и того же кристалла, достигает по интенсивности $\sim 25\%$, при этом положения полос совпадают. Также было проведено сравнение спектров кристаллов, выращенных при разных давлениях кислорода, при этом интенсивности отличались до 1,5 раз, было показано, что повышение давления приводит к уменьшению количества дефектных центров.

Авторы [65] исследовали оптические спектры нелегированных разупорядоченных кристаллов семейства лангасита LGS, LGG, SGG, LTG, LNG, CGG, $\text{La}_3\text{Ti}_{0,5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGS-Ti) в области электронных переходов, обусловленных дефектами структуры. Спектры пропускания, записанные в диапазоне 500-3200 нм, показали отсутствие какого-либо поглощения в области прозрачности кристаллов. В области 250-500 нм были обнаружены слабые полосы в спектрах пропускания. В спектрах кругового дихроизма соответствующие полосы видны значительно отчётливее, что обусловлено отличием правил отбора КД от правил отбора поглощения. В области края поглощения спектры пропускания разных образцов несколько разнятся. Так, например, в случае кристаллов LNG и LGS-Ti, где октаэдрические позиции занимают ионы Nb^{5+} и Ti^{4+} соответственно, край поглощения смещён в красную область на расстояние около 50 нм относительно положения края поглощения других кристаллов. Таким образом, можно выдвинуть предположение, что положение края поглощения образца зависит от изменения энергии возбуждения экситонов и от изменения энергии зоны. В то время как крупные катионы, располагающиеся в позициях 3e структуры в

восьмерном кислородном окружении, достаточно слабо влияют на положение края поглощения. Так для кристаллов LGS, LGG, LTG край поглощения сдвинут в область коротких волн относительно края поглощения кристаллов SGG и CGG. Положения переходов в спектрах разных образцов совпадают. Во всех спектрах наблюдаются переходы при 430, 400, 330 и 300 нм. В области края поглощения у кристаллов LGS-Ti, LTG, LNG, CGG, SGG наблюдается инвертация знака сигнала КД. Это говорит о присутствии мощной отрицательной полосы, максимум которой находится в более коротковолновой области, за краем поглощения. Большая интенсивность перехода, в разы превышающая интенсивность остальных переходов в спектрах, позволяет предположить, что его природа обусловлена экситонным возбуждением.

Приняв во внимание совпадение положений переходов в спектрах разных кристаллов, авторы [65] заключили, что эти переходы обусловлены одним и тем же типом дефектов, а именно анионными вакансиями.

В кристаллах LGG помимо переходов, характерных для всех исследованных кристаллов, наблюдаются также два перегиба в коротковолновой области. Предположительно они вызваны дефектными центрами другого типа.

Фотолюминесценция и сцинтилляционные свойства нелегированного LGS и изоструктурных ему $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ были изучены Футоми и др. [66]. Проведённое уточнение химического состава показало превышенное на ~10% содержание La^{3+} во всех исследуемых образцах, что может приводить к нарушениям стехиометрического состава и атомной разупорядоченности в дополнение к имеющимся структурным неупорядоченностям, обусловленным совместным заполнением кристаллических позиций разными атомами с различной валентностью. Переходы, проявляющиеся в спектрах люминесценции, разделены авторами на два типа: экситонные переходы и переходы на кислородных дефектах структуры. Результаты исследования люминесценции нелегированного LGS

находятся в согласии с [65]. Измеренные интенсивности излучения и затухание люминесценции указывают на значительное тушение люминесценции при комнатной температуре, что является серьёзным недостатком для применения материалов в качестве сцинтилляторов. В спектрах люминесценции LGS были обнаружены переходы при 320, 380, 485 и 610 нм, при этом в более длинноволновой области люминесценция отсутствует.

Спектроскопические характеристики лангаситов, легированных ионами редкоземельных и переходных металлов

Кристаллы со структурой кальциевого галлогерманата появились на пике исследований стимулированного излучения. Естественно, новая кристаллическая структура, дающая значительное уширение линий вследствие особенностей своего строения, не могла не привлечь пристальное внимание учёных, занимающихся лазерными свойствами объектов и поиском новых активных сред перестраиваемых твердотельных лазеров. А тот факт, что разные лангаситы имеют разную степень неупорядоченности по разным сайт-позициям и, как следствие, дают различное уширение линий, стимулировал проведение исследований по выращиванию изоструктурных кальциевому галлогерманату соединений. Всё это привело к появлению целого ряда работ с 1980-х гг. и по настоящее время [66-80] по изучению лазерных свойств примесных лангаситов, в частности, легированных ионами неодима – уже зарекомендовавшего себя «лазерного иона».

Впервые генерацию на кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, легированных ионами Nd^{3+} , удалось получить в 1982 году Каминскому и соавторам [67]. В

последующие несколько лет были исследованы изоструктурные LTG, LNG, CGG, SGG, легированные ионами Nd^{3+} , ионами хрома и др. [68-79].

Спектральные характеристики $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Nd}^{3+}$ описаны Буташиным, Ли и соавторами в [80]. Поскольку структура такого состава плавится инконгруэнтно, выращивание методом Чохральского (применяемым при синтезе подавляющего большинства лангаситов) не может быть использовано в данном случае, и кристаллы были выращены флюсовым способом. Авторами было показано, что кристаллы прозрачны в диапазоне 0.4-6.0 мкм, и линии в спектрах люминесценции, соответствующие лазерным переходам ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, значительно уширены в сравнении со спектрами неодима в упорядоченных кристаллических матрицах. При этом все уровни расщеплены, и расщепление возбужденного состояния ${}^4\text{F}_{3/2}$ составляет около 250 см^{-1} . Выдвинуто предположение о возможности использования кристалла в лазерах с диодной накачкой, а также в качестве активного элемента чип-лазера. Однако к настоящему времени эти лазеры так и не нашли широкого применения.

Позднее Бурковым и соавторами была опубликована работа, посвященная изучению спектров поглощения и кругового дихроизма лангаситов, легированных неодимом [81]: LGS:Nd, LNG:Nd, $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_{3.92}\text{Si}_{0.08}\text{O}_{14}:\text{Nd}$ (PGGO:Nd), где кристаллы LGS и LNG были выращены методом Чохральского, а PGGO – методом Кирополуса. Кремний был введен в равной пропорции с неодимом для увеличения коэффициента вхождения неодима. Наблюдаемый в спектрах переход при 430 нм разрешён в электрическом квадрупольном приближении, переходы при 680 и 740 нм – в магнитном дипольном приближении, а переход при 870 нм запрещён в этих приближениях. При этом запрещённый переход (при 870 нм) имеет вторую по величине интенсивность в спектрах КД, в то время как магнитодипольный и электрически-квадрупольный переходы очень слабы. Из чего был сделан вывод, что значительное влияние на интенсивность линий в спектрах кругового дихроизма оказывает эффективное заимствование

электрического и магнитного дипольных моментов из разрешённых переходов или из переходов с переносом заряда. Встраиваясь в структуру PGGO, трёхвалентный неодим замещает двухвалентный свинец, при этом введения компенсаторов заряда не потребовалось, поскольку в данном случае электронейтральность решётки достигается перераспределением структурных элементов во второй координационной сфере, а именно четырёхвалентного германия и трёхвалентного галлия. Также сравнительный анализ спектров разных кристаллов показал, что изменение кристаллического поля лигандов кардинально меняет спектр: силы диполя одних и тех же переходов в спектрах разных образцов имеют различия вплоть до порядка величины, некоторые переходы в спектрах КД меняют знак, при этом силы диполей практически не меняются. Исходя из этих предпосылок, было предположено наличие нескольких, незначительно различающихся по энергиям переходов, примесных центров неодима в PGGO.

Спектральным особенностям SGG:Nd посвящена работа [82]. Кристаллы были выращены по методу Бриджмена. Приведённая сравнительная характеристика полуширины линий и поперечного сечения поглощения перехода ${}^4F_{5/2} + {}^4H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ исследуемого образца с другими активированными неодимом лазерными кристаллами показала, что линии в стронциевом галлогерманате SGG значительно шире (19 нм), чем в иттриевом алюмогранате $Y_3Al_5O_{12}$ (0,8 нм). Однако сечение поглощения для SGG почти в девять раз меньше, чем в иттриевом ортованадате YVO_4 ($2.91 \cdot 10^{-20}$ и $27 \cdot 10^{-20}$ см² соответственно). В спектрах излучения наблюдается аналогичная ситуация: почти десятикратно уширенные линии и меньшее сечение люминесценции.

Помимо спектров кристаллов с примесью неодима были исследованы спектры лангаситов с примесями других редкоземельных ионов. Например, авторы [21] провели исследование оптических спектров кристаллов $La_3Ga_5SiO_{14}$, легированных ионами Pr^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} . Поскольку LGS

относится к разупорядоченным лангаситам, уширение линий в спектрах поглощения и КД приводит к их перекрытию. Так для ионов Ho^{3+} основное состояние расщепляется на 17 штатковских подуровней, а число подуровней, на которое расщепляются возбуждённые состояния, принимает значения от 5 до 17, что значительно затрудняет соотнесение наблюдаемых в спектрах полос с электронными переходами для близких по энергии уровней. Аналогичная ситуация наблюдается и при легировании LGS празеодимом и эрбием. Таким образом, вычисление сил диполя и сил вращения было произведено только для переходов, стоящих обособленно и не перекрывающихся с другими. Благодаря уширению и перемешиванию f и d состояний, происходит эффективное заимствование энергии из $4f-4f5d$ переходов, в результате чего $f-f$ переходы, запрещённые по чётности в электрическом дипольном приближении становятся разрешены и в электрическом, и в магнитном дипольном приближениях. Как известно, интенсивность линий в спектрах кругового дихроизма определяется скалярным произведением матричных элементов электрического и магнитного дипольных моментов, в то время как интенсивность линий в спектрах поглощения пропорциональна квадрату величины электрического дипольного момента. Вследствие чего очевидно, что интенсивности полос в спектрах КД и поглощения, относящихся к одним и тем же переходам, не должны быть пропорциональны друг другу, что и наблюдается в экспериментах.

Исследования спектральных характеристик лангаситов, легированных ионами переходных металлов III группы, значительно менее обширны. Исключение составляют кристаллы с примесью хрома. Так в [71] исследованы эмиссионные свойства родоначальника структуры $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ с примесью ионов хрома. Далее появляется целый ряд работ, посвящённых флуоресцентным свойствам легированных хромом кристаллов семейства лангасита: SGG:Cr, LGS:Cr, LNG:Cr, LTG:Cr, LGG:Cr [83-86]. Во всех описанных работах авторы делают предположение о вхождении примесных

ионов в кристаллическую решётку в трёхвалентном состоянии, пользуясь для объяснения спектра моделью эффективного туннелирования между близкими возбуждёнными энергетическими уровнями Cr^{3+} , ${}^4\text{T}_2$ и ${}^2\text{E}$, предложенной Ямага и коллегами [87]. Модель была предложена при описании спектральных особенностей примесного иона Cr^{3+} в кристаллической структуре галлий-скандий-гадолиниевого граната, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. Тем не менее справедливость применения этой модели к интерпретации спектров примесных лангаситов вызывает сомнения. К тому же возможность вхождения ионов хрома в разупорядоченную структуру лангасита в валентных состояниях, отличных от $3+$, в упомянутых работах рассмотрена не была. Подробнее особенности вхождения примесных ионов хрома в кристаллическую структуру лангасита описаны в главе 4, посвящённой обсуждению полученных результатов.

Глава 4. Спектроскопия кристаллов семейства лангасита с примесью переходных металлов 3d группы

Кристаллы семейства лангасита с примесью ионов хрома

В данном разделе приведены результаты низкотемпературных исследований кристаллов семейства лангасита (LGS, LGG, CGG, SGG (две модификации: SGGg – зелёный, SGGr - красный), LTG и LNG) с примесью хрома. Все кристаллы были выращены по методу Чохральского. Их толщины составляли следующие величины (в мм): CGG – 0.45, LGG – 0.36, LGS – 2.41, LNG – 0.37, LTG – 2.27, SGGg– 2.06, SGGr – 2.10. Концентрация примеси в шихте составляла 0.1 ат.% ($\sim 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

В работах [71, 84-85] подробно исследованы спектры поглощения в поляризованном свете, спектры люминесценции и времена тушения люминесценции кристаллов LGS, CGG, SGG, LTG, LNG, легированных ионами хрома. Утверждается, что люминесценция указанных кристаллов определяется как R-линиями (Cr^{3+}), так и широкой полосой перехода ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ иона Cr^{3+} в октаэдрической координации. Однако результаты исследования спектров поглощения и особенно спектров КД показали, что ионы хрома в этих кристаллах присутствуют как в степени окисления +3 (Cr^{3+} в октаэдрической позиции 1a), так и в степени окисления +4 (Cr^{4+} в тетраэдрической позиции 2d [35]). Если такая ситуация имеет место, то переходы этих ионов должны проявляться в спектрах люминесценции этих кристаллов.

Обзорные спектры поглощения и КД исследованных при гелиевой температуре кристаллов представлены на рис. 5 и 6. Обзор спектральных характеристик SGG:Cr и LGS:Cr сделан автором в [88].

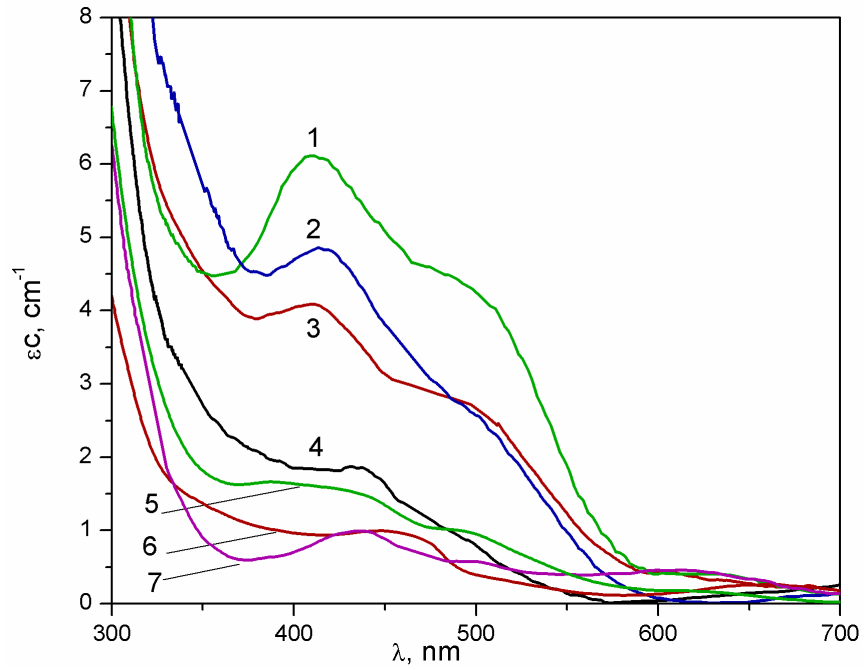


Рисунок 5. – Спектры поглощения кристаллов семейства лангасита с примесью ионов хрома при $T=8$ К, (1) – LGS, (2) – LNG, (3) – LGG, (4) – CGG, (5) – SGGr, (6) – LTG, (7) – SGGg

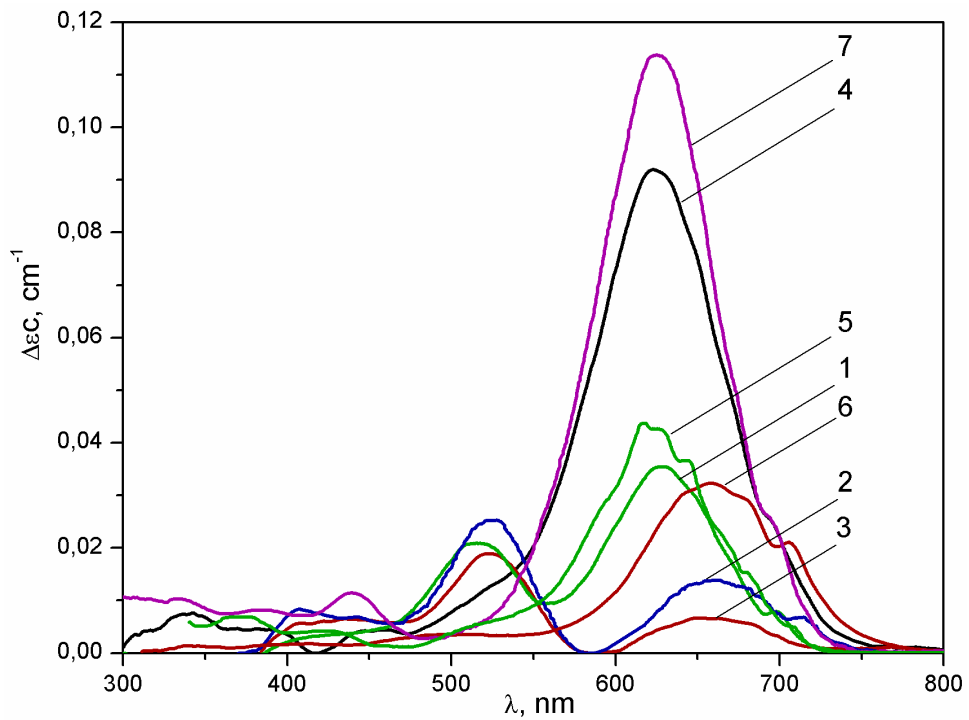


Рисунок 6. – Спектры КД кристаллов семейства лангасита с примесью ионов хрома при $T=8$ К, (1) – LGS, (2) – LNG, (3) – LGG, (4) – CGG, (5) – SGGr, (6) – LTG, (7) – SGGg

Как видно из приведённых спектров, для всех кристаллов характерными являются полосы в области 420-450, 500-530 и 580-700 нм, а также перегиб в области 700 нм. Для наглядности ниже приведены (рис. 7-20) спектры поглощения и КД каждого кристалла.

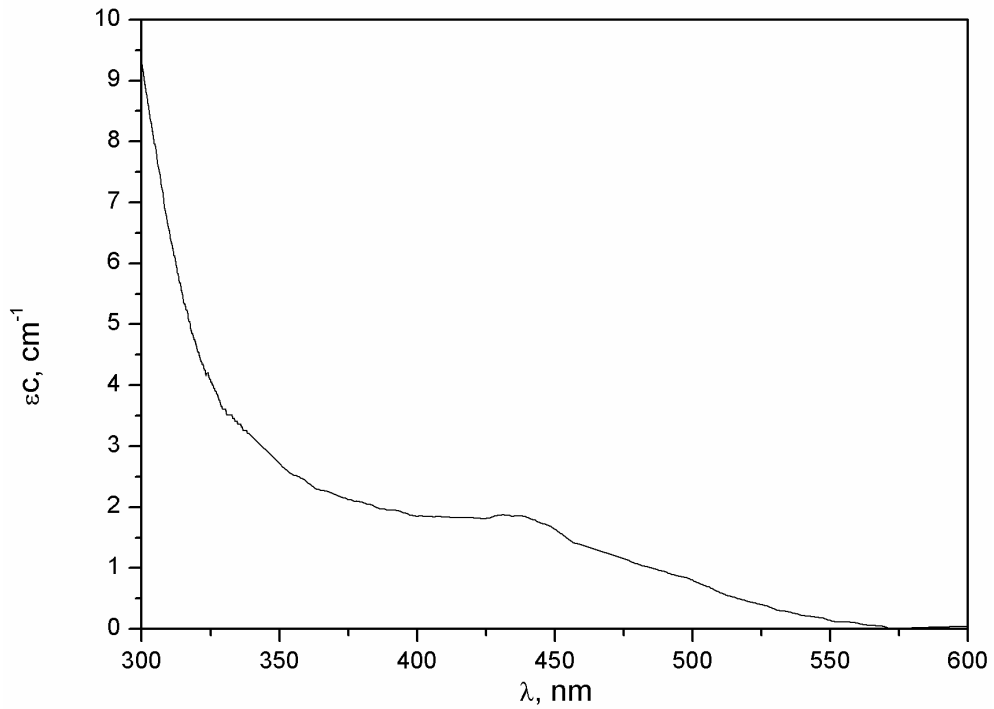


Рисунок 7. – Спектр поглощения CGG:Cr

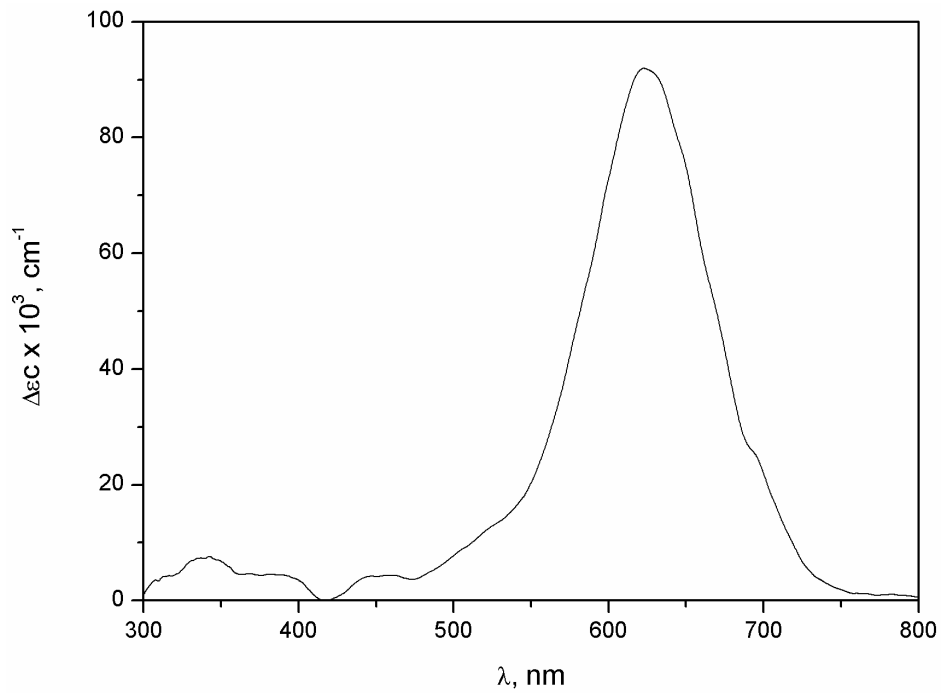


Рисунок 8. – Спектр КД CGG:Cr

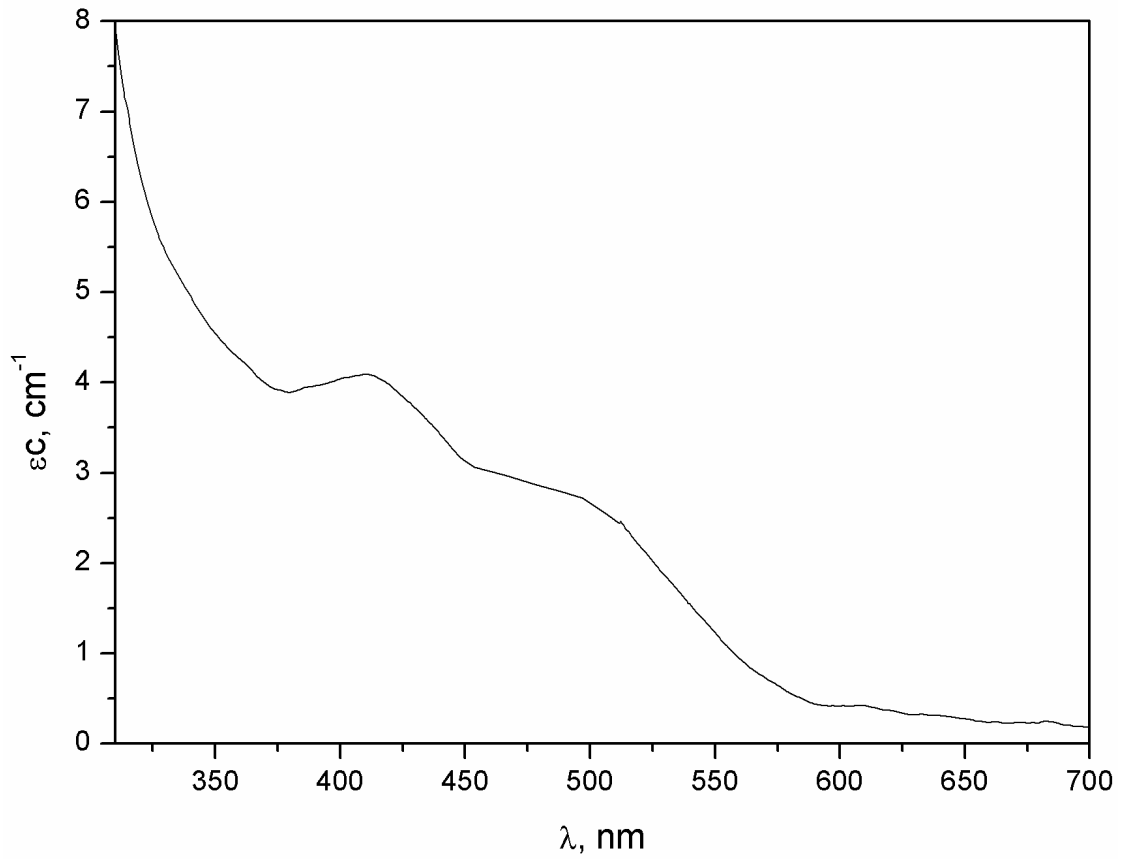


Рисунок 9. – Спектр поглощения LGG:Cr

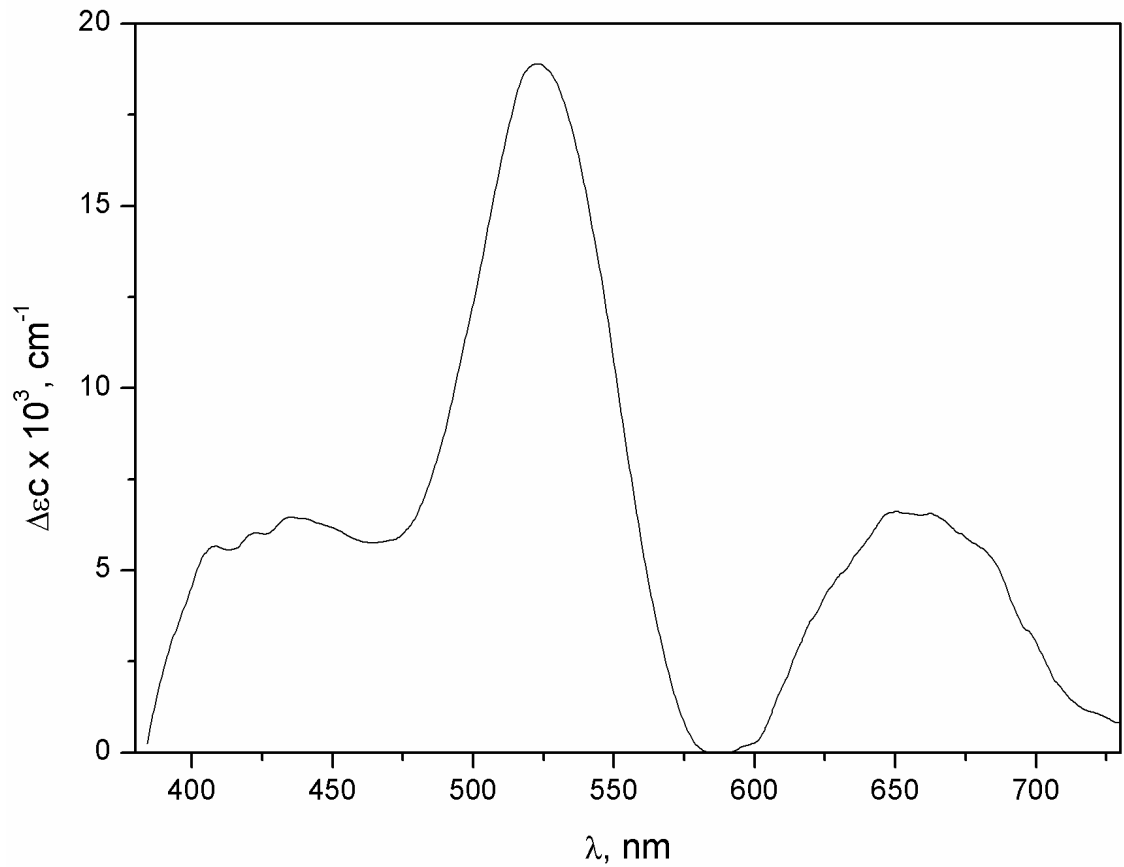


Рисунок 10. – Спектр КД LGG:Cr

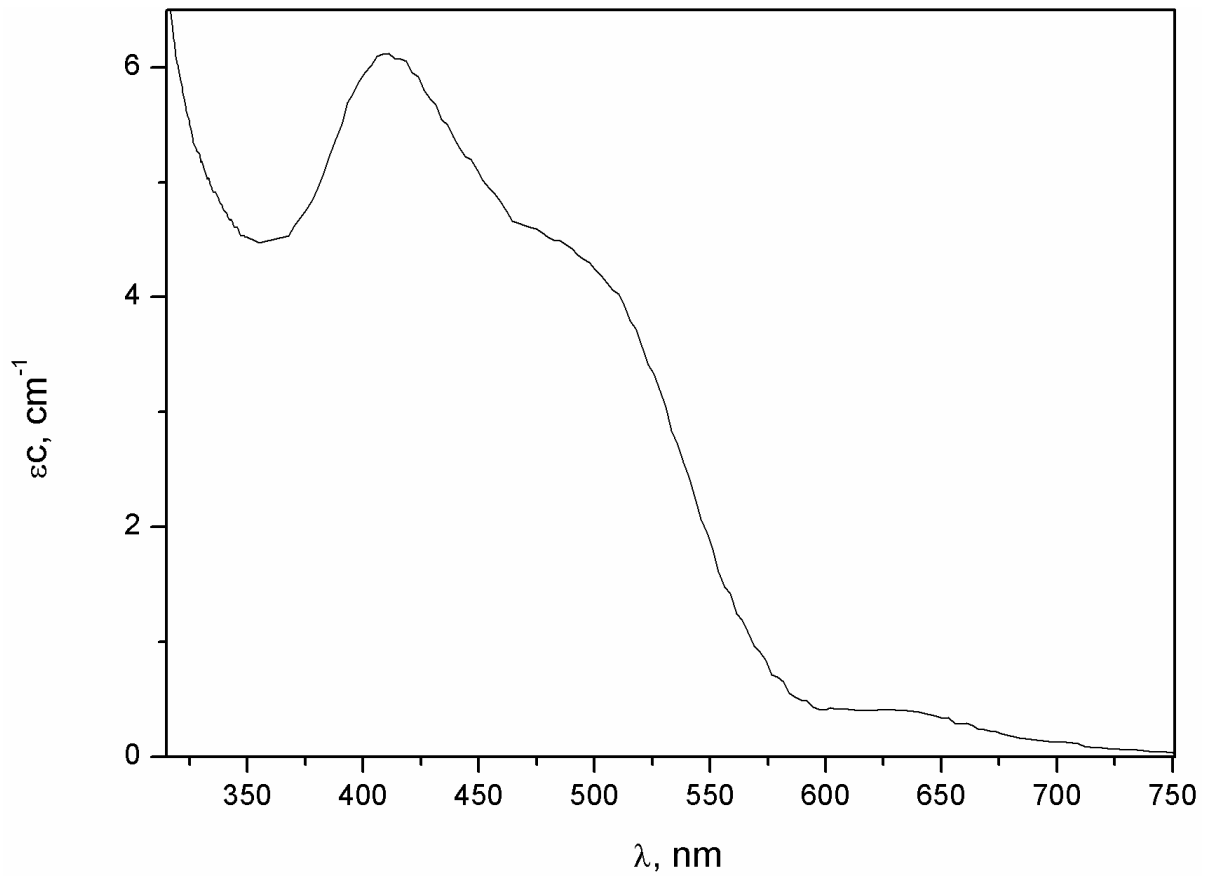


Рисунок 11. – Спектр поглощения LGS:Cr

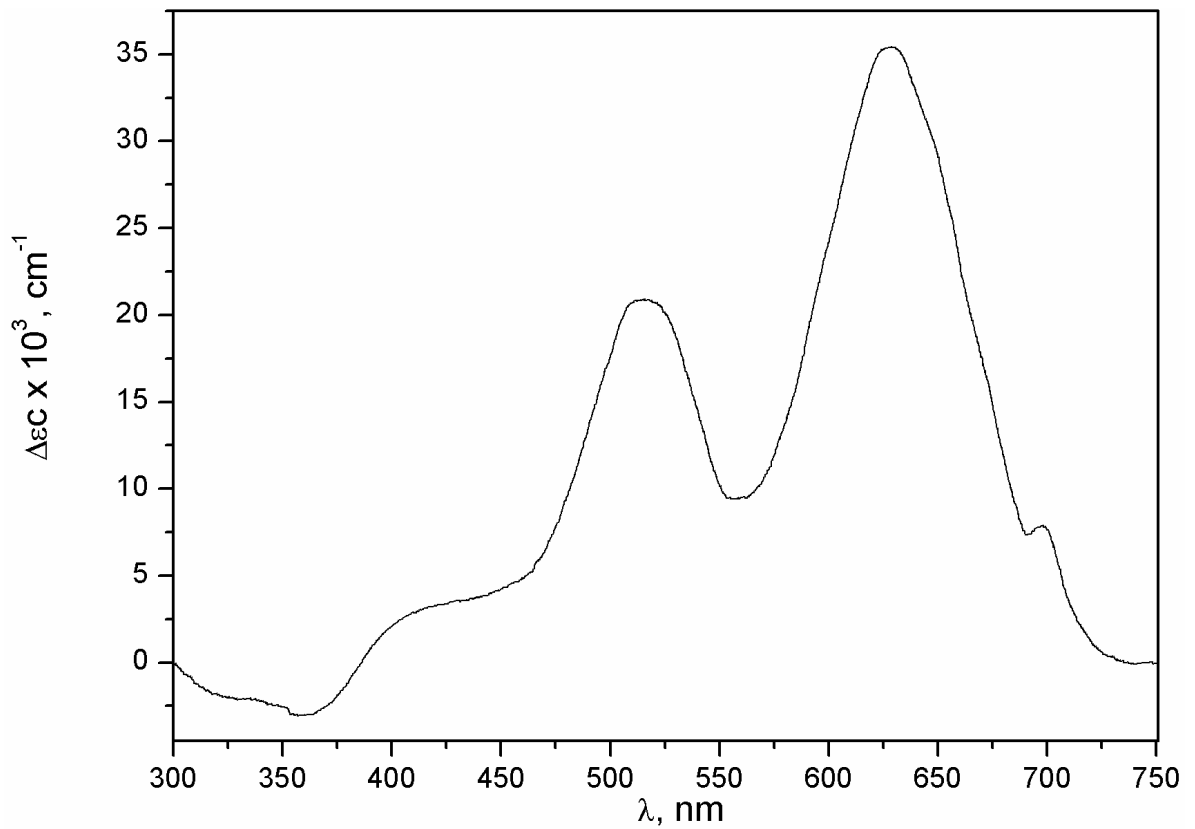


Рисунок 12. – Спектр КД LGS:Cr

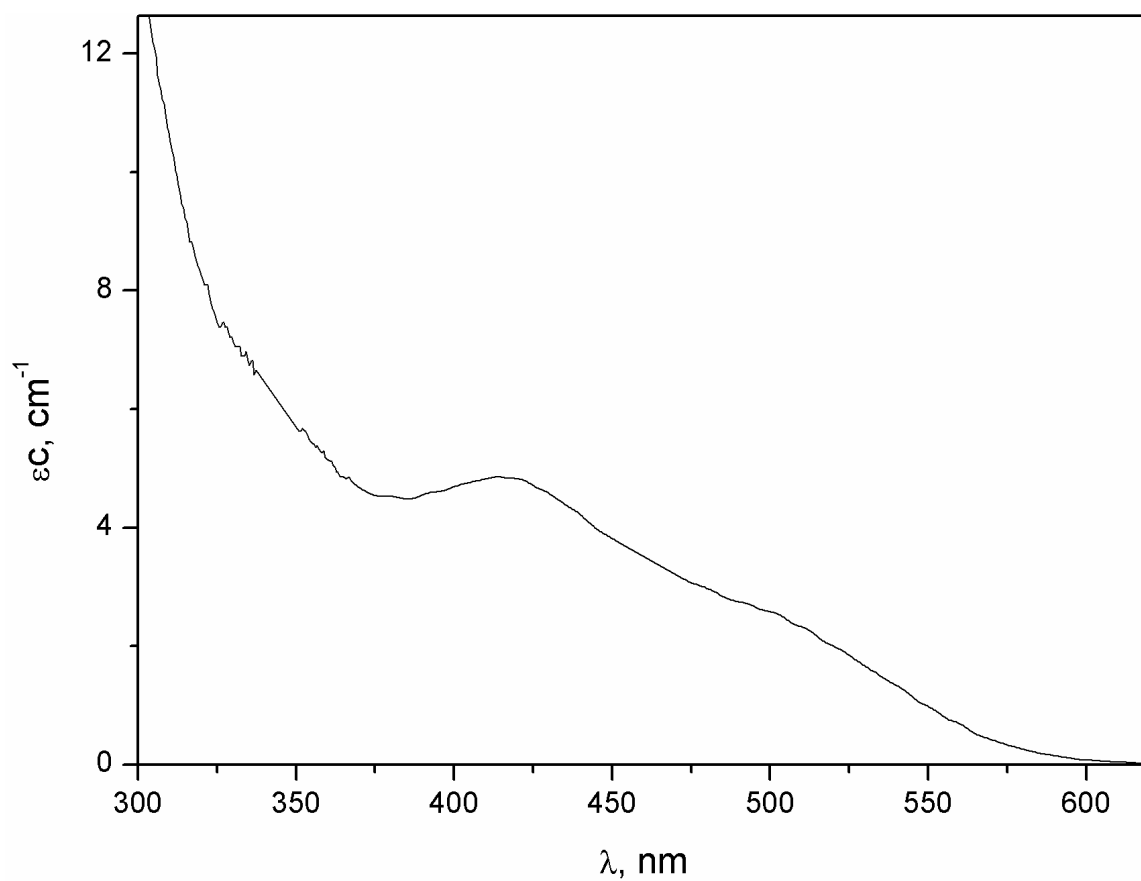


Рисунок 13. – Спектр поглощения LNG:Cr

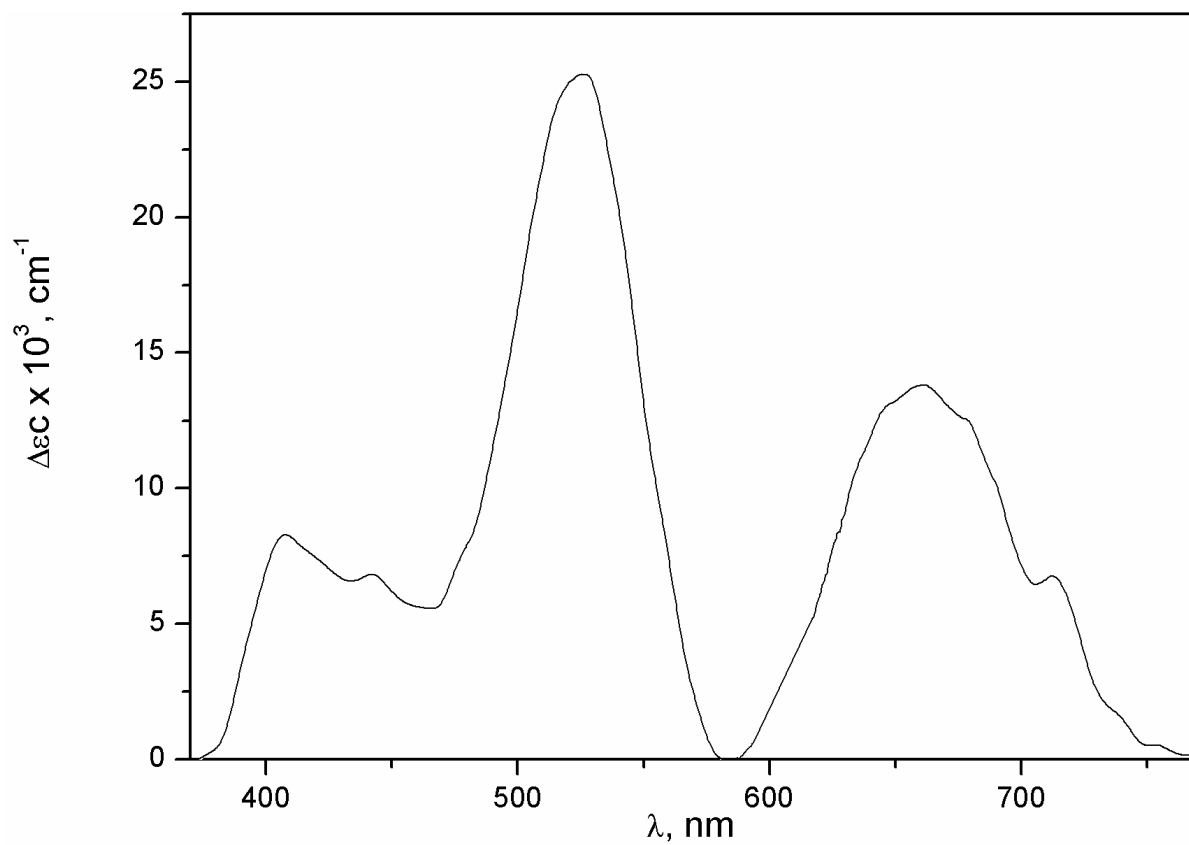


Рисунок 14. – Спектр КД LNG:Cr

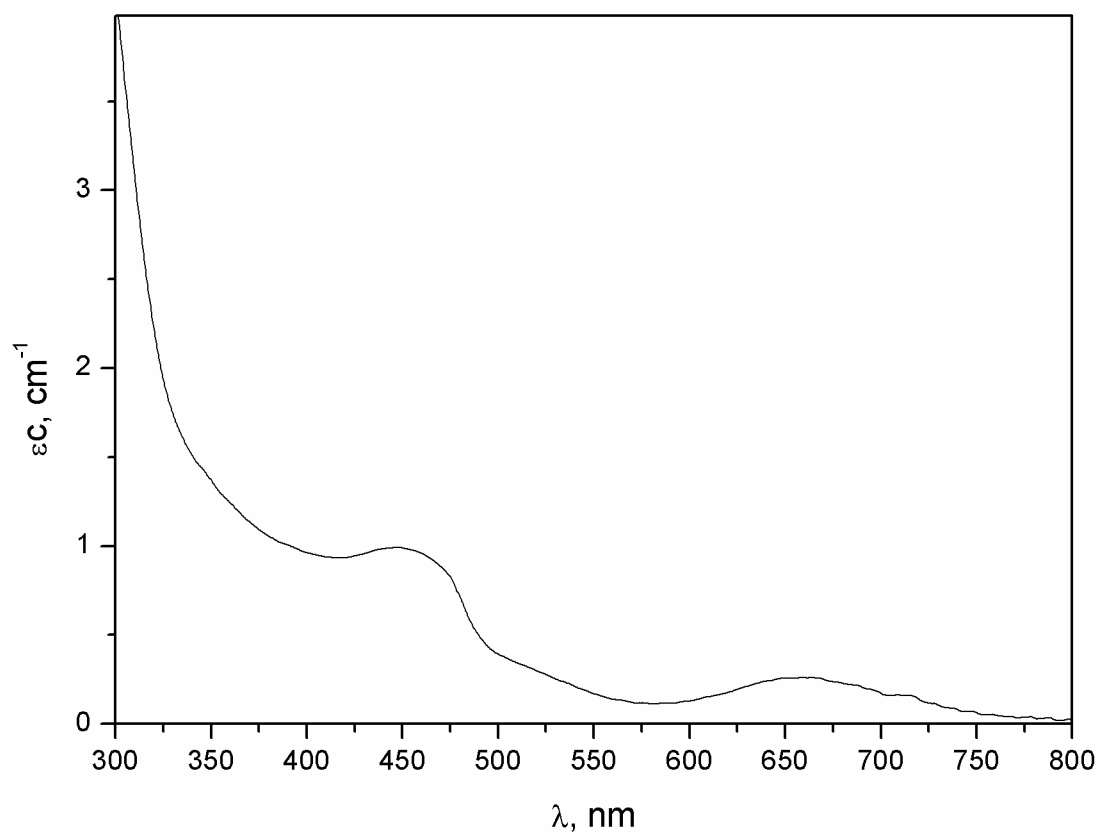


Рисунок 15. – Спектр поглощения LTG:Cr

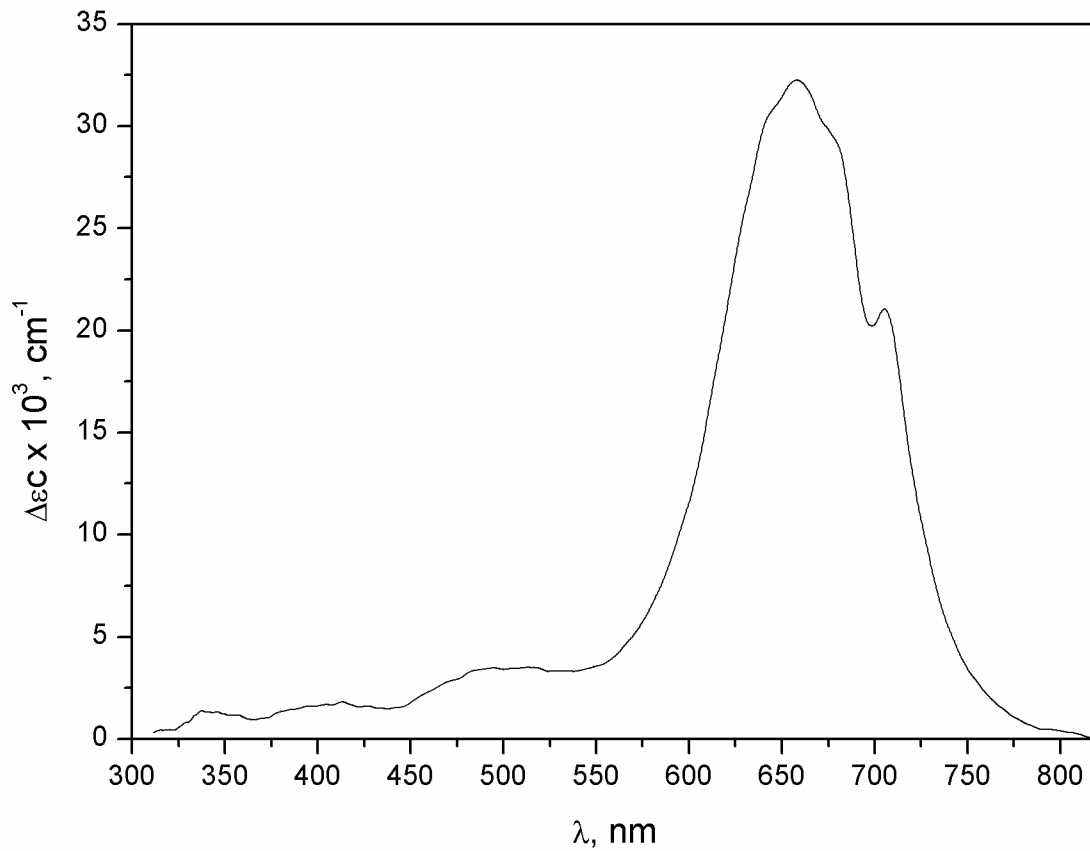


Рисунок 16. – Спектр КД LTG:Cr

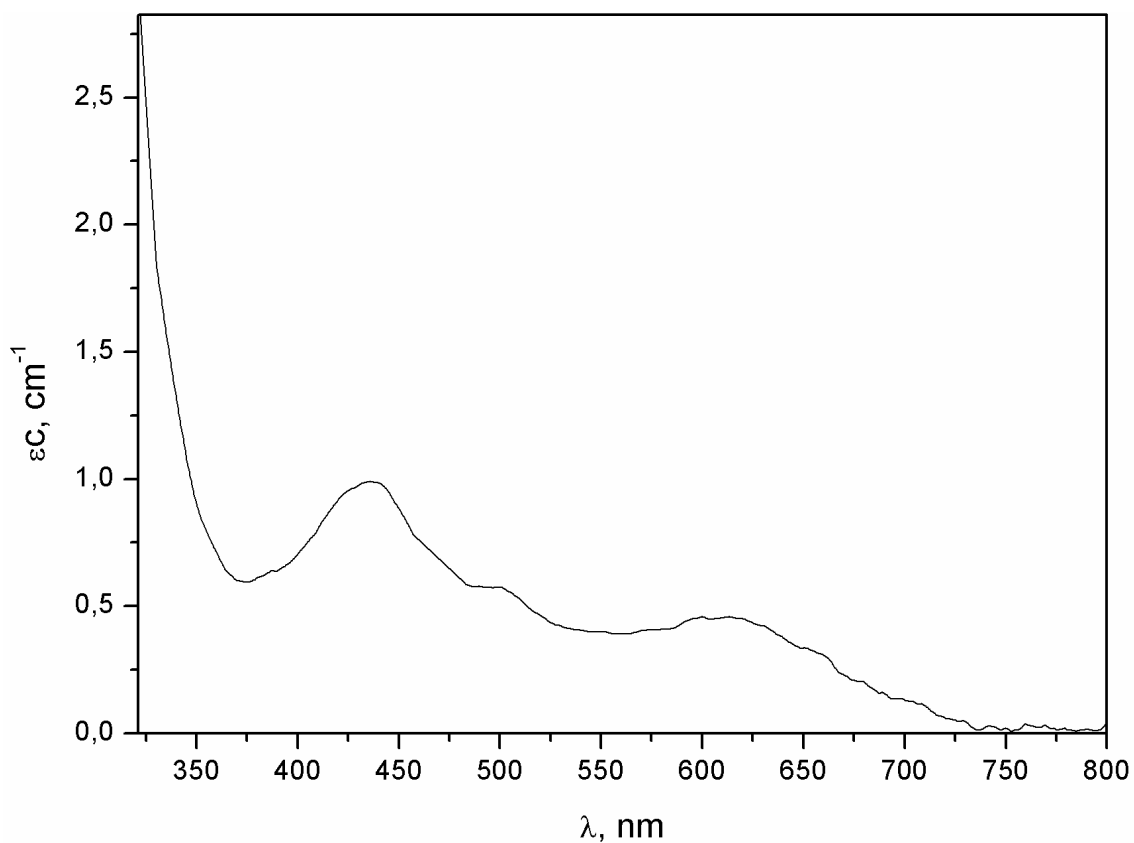


Рисунок 17. – Спектр поглощения SGGg:Cr

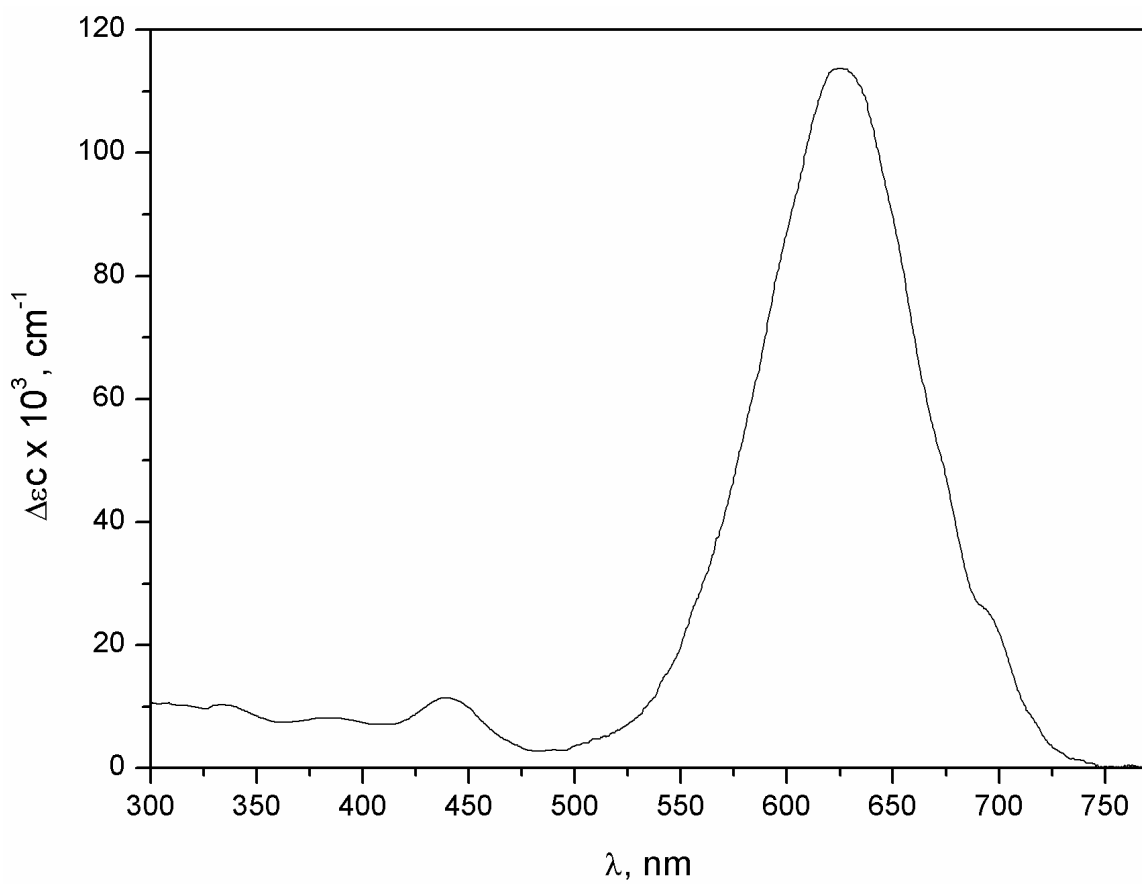


Рисунок 18. – Спектр КД SGGg:Cr

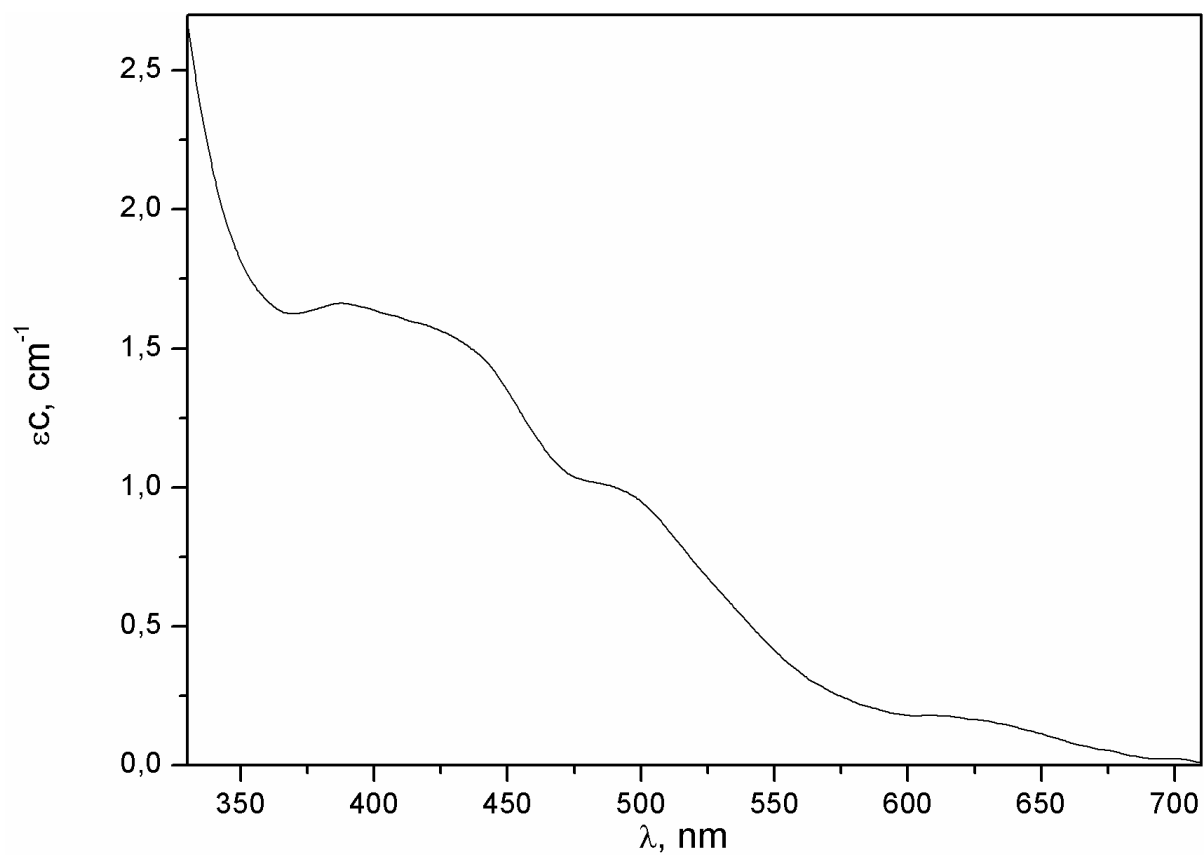


Рисунок 19. – Спектр поглощения SGGGr:Cr

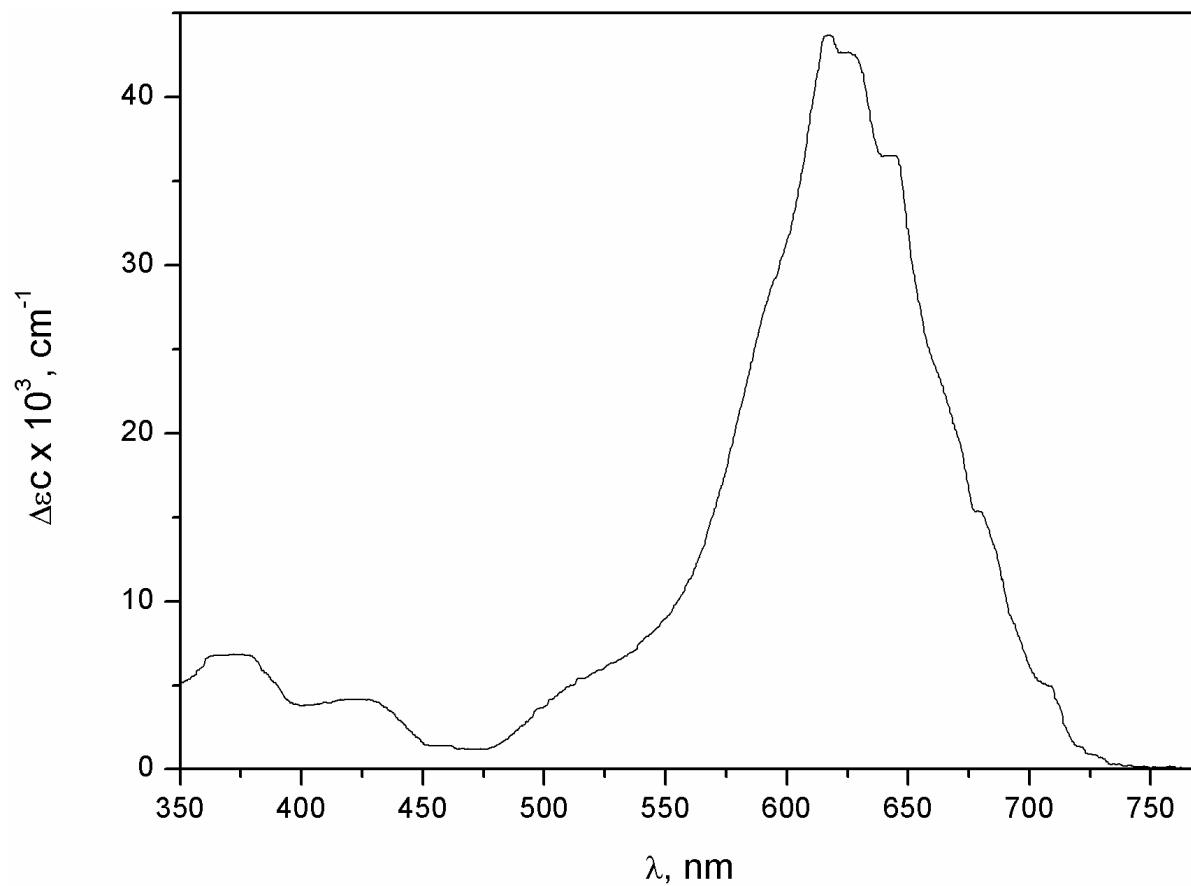


Рисунок 20. – Спектр КД SGGGr:Cr

Узкие перегибы в области 700 нм в спектрах поглощения, а также люминесценция в красной области спектра (рис. 5-22) являются характерным проявлением перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, так называемых R-линий Cr^{3+} . Интенсивная полоса КД 550-700 нм с максимумом при ~ 630 нм является проявлением первого разрешённого по спину перехода Cr^{3+} , ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Поскольку данный переход запрещён по симметрии в электрическом дипольном приближении, в спектре поглощения он имеет довольно слабую интенсивность. Вторым разрешённым по спину переходом трёхвалентного хрома, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$, (см. рис. 23), согласно литературным данным (напр. [89]), как правило, находится в области 450 нм. В приведённых спектрах лангаситов, легированных ионами хрома, также наблюдается полоса в районе 420-450 нм, логично отнести её к разрешённым переходам Cr^{3+} . Также в случае кристаллов CGG, LTG, SGGg, SGGr в области 280-300 нм на крыле высокоинтенсивных переходов с переносом заряда наблюдается перегиб, характерный для третьего разрешённого по спину перехода конфигурации d^3 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$. В кристаллах LGS, LGG, LNG зарегистрировать эту полосу не удалось, поскольку край поглощения сдвинут в область длинных волн, и интенсивность переходов с переносом заряда столь высока, что не позволяет провести запись спектров далее ~ 300 нм. Помимо описанных полос в спектрах поглощения и КД кристаллов LGG, LGS, LNG, LTG наблюдается мощная полоса в области 500-530 нм. Учитывая интенсивность полосы, сложно отнести её к переходам Cr^{3+} , запрещённым по мультиплетности. В [35] из анализа спектров поглощения и кругового дихроизма сделан вывод о присутствии в перечисленных выше кристаллах наряду с ионами Cr^{3+} ионов хрома в степени окисления +4 в тетраэдрическом окружении. Поэтому естественно данную полосу связать с разрешённым по спину переходом тетраэдрически координированного Cr^{4+} , ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$ (см. рис. 24). Данную интерпретацию подтверждает также наличие особенности в области 340 нм, отнесённой автором к другому разрешённому по спину переходу Cr^{4+} , ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$, а также, в случае кристалла LGS, наличие характерной для

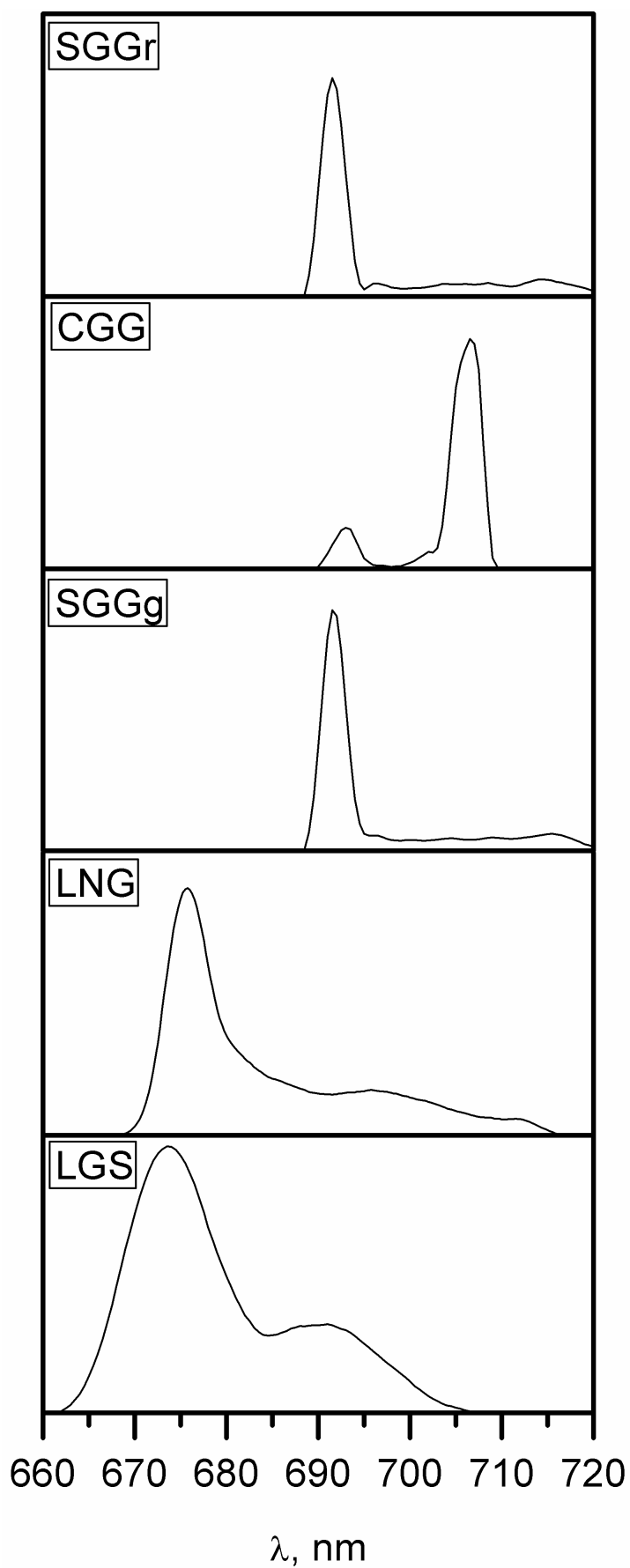


Рисунок 21. – Положение в шкале длин волн линий излучения ионов Cr³⁺ в кристаллах семейства лангасита с примесью хрома

четырёхвалентного хрома широкой полосы люминесценции в области 800-1200 нм (см. рис. 22), являющейся проявлением перехода ${}^3T_2({}^3F) \rightarrow {}^3A_2$.

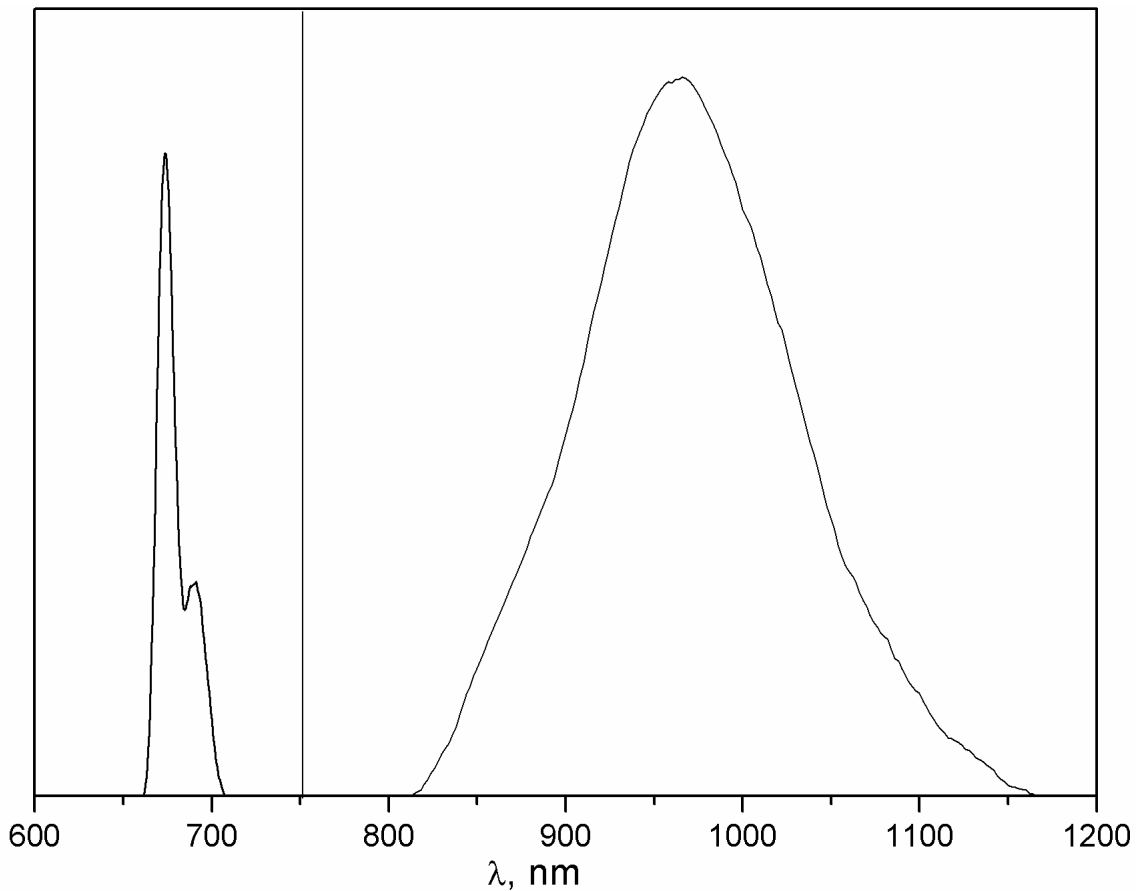


Рисунок 22. – Положение в шкале длин волн линий люминесценции кристалла LGS:Cr

Что касается кристаллов CGG и SGG, полоса в области 520 нм представлена очень слабым перегибом в КД на плече полосы с максимумом при 630 нм. Из чего можно сделать вывод, что в этих кристаллах в четырёхвалентном состоянии находится лишь незначительная часть примеси, в то время как основной процент хрома имеет валентность 3+ и координационное число КЧ=6. Оценка параметров кристаллического поля, проведённая с использованием диаграмм Танабе-Сугано для Cr^{3+} (рис. 23) показала, что Dq принимает значения 1500-1600 cm^{-1} , а величина параметра Рака, характеризующего межэлектронное отталкивание, для всех

исследованных кристаллов лежит в области $\nu=650-800 \text{ см}^{-1}$, что находится в качественном согласии с литературными данными.

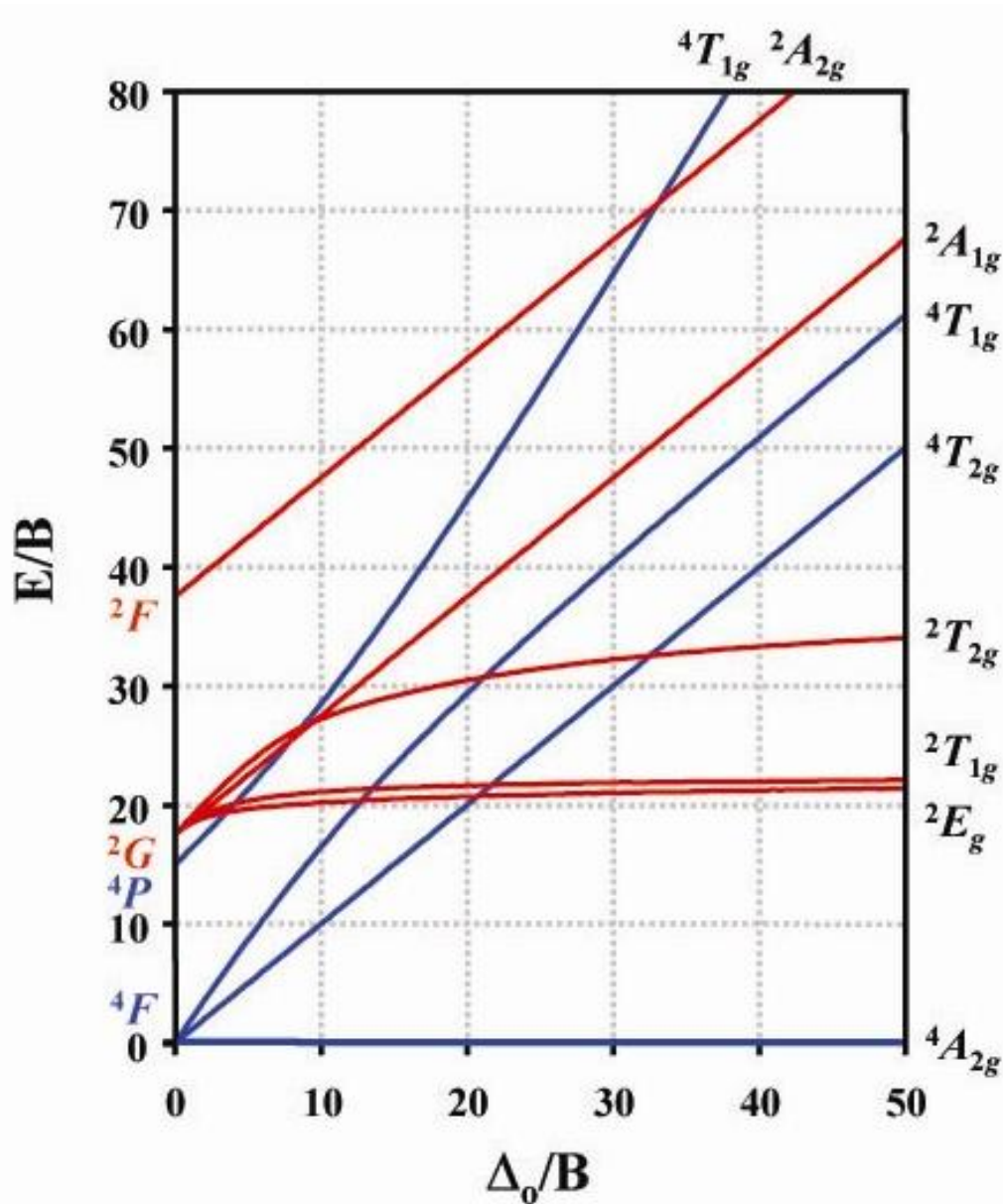


Рисунок 23 – Диаграмма Танабе-Сугано для конфигурации d^3

Степень окисления иона хрома +4 довольно нестабильна. Однако известны кристаллические соединения $\text{Cr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ и $\text{Cr}(\text{OCHBu}^t)_4$ [90, 91], в которых ионы хрома имеют степень окисления +4. В последние двадцать лет опубликованы работы, в которых исследовались спектроскопические свойства иона Cr^{4+} в кристалле форстерита и ортогерманате кальция (Ca_2GeO_4) [92-94]. Ионы хрома Cr^{4+} в кристаллах гранатов встраиваются в

тетраэдрические позиции [95-103]; в кристаллах Mg_2SiO_4 и Ca_2GeO_4 – также в сильно искаженные тетраэдрические позиции [93, 94]. При росте указанных кристаллов в шихту была введена также примесь компенсаторов заряда Ca и Mg. Спектры поглощения и КД легированного хромом кристалла LaBGeO_5 , выращенного без добавления в шихту компенсаторов заряда, исследовались в [20]. На основе полученных результатов показано, что ионы хрома встраиваются в решётку в степени окисления +4 в тетраэдрические позиции, локальная симметрия которых понижена до C_1 .

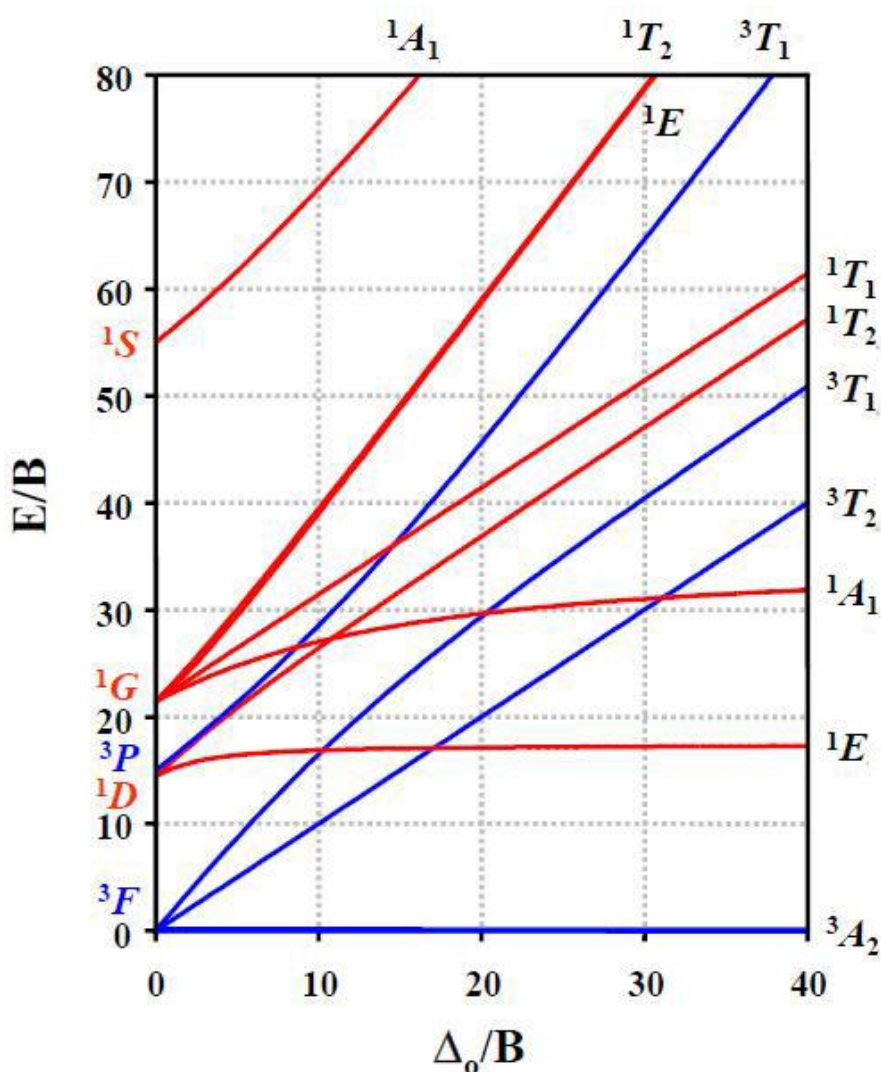


Рисунок 24. – Диаграмма Танабе-Сугано для конфигурации d^2 в тетраэдрическом окружении

В то же время большинство работ [95-102] имели прикладную направленность, а именно, в [95-96] указано, что кристаллы со структурой граната, легированные незначительным количеством ионов хрома в степени окисления +4 (0,05-0,1 ат.%) ($Y_3Al_5O_{12}:Cr^{4+}$), возможно использовать как пассивные модуляторы добротности для лазеров $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$. Для зарядовой компенсации при выращивании кристаллов типа граната, легированных ионами Cr^{4+} , в шихту вводились ионы Mg^{2+} или Ca^{2+} (0,01-0,9 ат.%). В настоящее время пассивные модуляторы на основе кристаллов $Y_3Al_5O_{12}:Cr^{4+}$ предлагаются как коммерческий продукт [104]. В последние два десятилетия также показано, что ион Cr^{4+} в тетраэдрической координации как активатор весьма перспективен для реализации в перестраиваемых твердотельных лазерах в ближней ИК-области (1,1-2,0 мкм) [105].

Полоса в спектре люминесценции и полоса лазерного излучения связаны в рамках симметрии T_d с переходом из возбужденного состояния 3T_2 в основное 3A_2 , разрешённым в магнитном дипольном приближении. В спектрах люминесценции кристаллы, легированные Cr^{4+} , проявляют широкую полосу из-за взаимодействия электронных состояний с колебаниями кристаллической решётки. В настоящее время из литературных данных известно, что генерация получена в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}:Cr^{4+}$ [106, 107], $Y_2SiO_5:Cr^{4+}$ [108], $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}:Cr^{4+}$ [109], $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$ [53, 110-113].

В работах [71, 84-85] спектры поглощения и спектры люминесценции практически не отличаются от полученных в этой работе, но в интерпретации этих спектров полностью исключена возможность присутствия в кристаллах лангаситов ионов хрома в отличной от +3 степени окисления. Однако на такую возможность указывали результаты работ [35, 92-93], в которых достоверно доказано присутствие в кристаллах Ca_2GeO_4 , Mg_2SiO_4 , лангаситах и некоторых оксидах иона Cr^{4+} . Для объяснения широкополосной люминесценции иона Cr^{3+} в кристаллах лангаситов, легированных ионами хрома, в области 0,95-1,3 мкм использовалась модель, в основе которой предполагается смешивание близко расположенных потенциальных кривых

4T_2 и 2E состояний иона Cr^{3+} из-за спин-орбитального взаимодействия через механизм вибронного туннелирования. Эта модель, предложена в [114, 115] для объяснения широкополосной люминесценции и генерации в кристаллах некоторых гранатов (YGG, YSGG, GGG, GSGG, LLGG), легированных ионами Cr^{3+} , [116-118]. Однако, в случае кристаллов со структурой кальцийгаллогерманата, легированных ионами хрома, применение указанной модели люминесценции, предполагающей участие перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ октаэдрически координированного иона Cr^{3+} , для объяснения спектроскопических характеристик этих кристаллов нельзя признать справедливым. Такую же ошибку при интерпретации спектров LGG:Cr допустили Ян и соавторы в [86].

Результаты анализа особенностей оптических спектров исследованных кристаллов семейства лангасита с примесью хрома сведены в таблицу 4.

Таблица 4. – d-d переходы Cr^{3+} и Cr^{4+} в кристаллах со структурой лангасита. Переходы Cr^{3+} выделены жирным шрифтом.

Кристалл	Переход, положение максимума в нм						Dq/B (для Cr^{3+})
	${}^4T_{1g}(P)$	${}^3T_1(P)$	${}^4T_{1g}(F)$	${}^3T_1(F)$	${}^4T_{2g}$	2E_g	
CGG	285	330	449	530	625	702	2.6
LGG	-	-	420	520	657	700	1.8
LGS	-	360	420	516	630	701	1.8
LNG	-	-	443	523	660	717	1.8
LTG	285	340	450	510	655	705	2.1
SGGg	283	336	440	505	625	695	2.3
SGGr	285	360	430	505	624	690	2.1

Исходя из анализа спектров, можно заключить, что в исследованных кристаллах примесь хрома находится в октаэдрических позициях в состоянии $3+$ и в тетраэдрических позициях в состоянии $4+$.

Примесь ионов марганца в гиротропной матрице $La_3Ga_5SiO_{14}$

Спектры легированных ионами марганца кристаллов со структурой лангасита исследовались в [11] и [119]. При этом в [11] сделан небесспорный вывод о вхождении ионов Mn в кристаллическую решётку LGS в двухвалентном состоянии, в то время как авторы [119] заключили, что в CGG марганец находится в состоянии 3+. Таким образом, при легировании разупорядоченных кристаллов ионами d-элементов трудно заранее предсказать степень окисления иона и указать кристаллографическую позицию, в которую он встраивается с наибольшей вероятностью. В связи с изложенным в настоящей работе исследованы спектры поглощения, люминесценции и кругового дихроизма кристаллов LGS:Mn в диапазоне температур от 8 до 300 К с целью определения валентного состояния ионов марганца и их положения в кристаллической решетке, результаты данного исследования были изложены автором в [8]. Кристалл выращен методом Чохральского и имеет розовую окраску, содержание примеси составляет 0.1 ат.% ($\sim 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Образцы для исследования были вырезаны параллельно и перпендикулярно оптической оси c , их толщины составляли 0.5-3.1 мм.

В аксиальном спектре поглощения кристалла LGS:Mn при комнатной температуре отчётливо проявляется широкая полоса с максимумом при ~ 500 нм (рис. 25). Вторая полоса в области ~ 350 нм отмечается в виде перегиба на крыле интенсивного поглощения. При 8 К наряду с указанными полосами проявляется перегиб в области 400–430 нм, который не отмечается в спектре при комнатной температуре из-за переналожения с интенсивной полосой, лежащей при длинах волн меньше 400 нм. В ортоаксиальном σ -спектре ($E \perp c$) максимум длинноволновой полосы наблюдается при 508 нм, в π -спектре ($E \parallel c$) – при 515 нм (рис. 26).

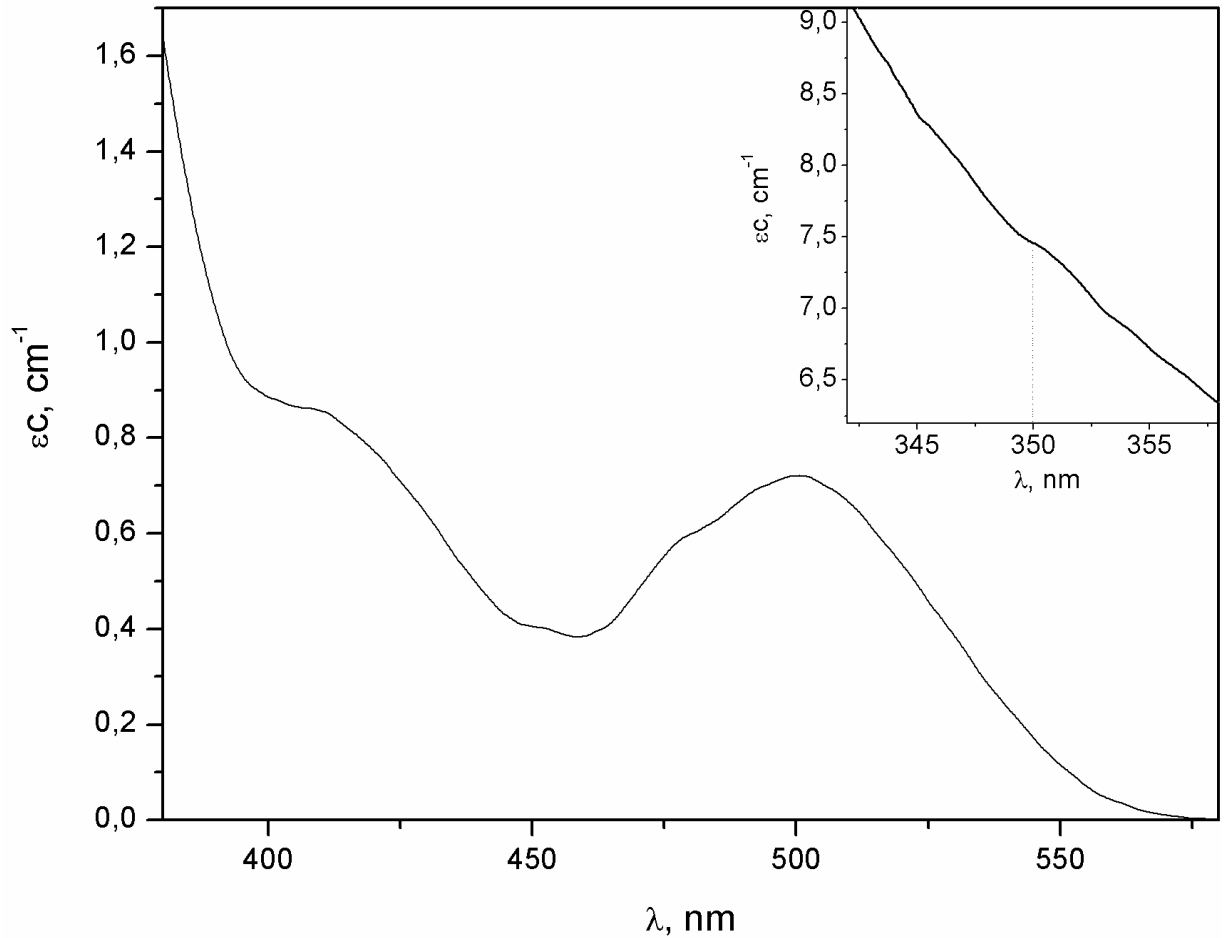


Рисунок 25. – Спектр поглощения LGS:Mn при 8 К

В спектре КД (рис. 27) при комнатной температуре наблюдаются полоса с максимумом при ~ 500 нм и перегиб при 370-430 нм (все положительного знака), а также отрицательная полоса с максимумом при 355 нм. Интервал в шкале энергии между максимумами положительной и отрицательной полос КД $\Delta\nu \approx 8300$ cm^{-1} . В спектре КД при 8 К проявляется дополнительный перегиб при ~ 460 нм. Заметим, что положительная и отрицательная полосы в спектре КД кристалла LGS:Mn отмечены в [11]. Таким образом, в спектре КД нелегированного кристалла LGS в области 335–395 нм полосы положительного знака, появление которых связано с дефектами структуры [65], перекрываются с отрицательными полосами КД на d-d переходах ионов марганца. В области 600–800 нм при 300 К зарегистрированы две сложные отрицательные полосы КД малой

интенсивности (рис. 27). Первая полоса имеет два максимума – при 615 нм и 635 нм. На контуре второй полосы отмечается четыре максимума при 673, 695, 724 и 748 нм.

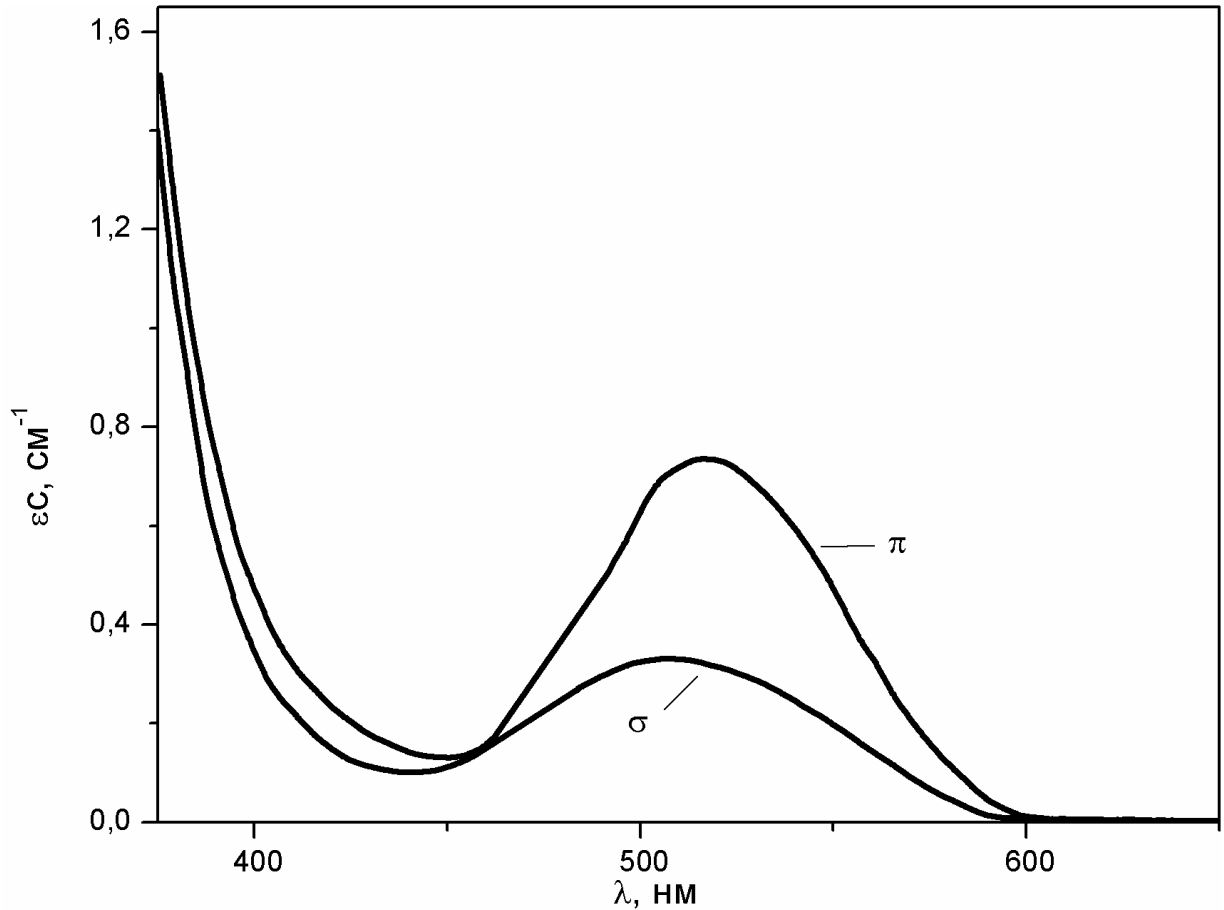


Рисунок 26. – Ортоаксиальные спектры поглощения кристалла LGS:Mn при $T=300$ К

В спектре люминесценции, возбуждаемой лазером (рис. 28), при 8 К регистрируется интенсивная полоса асимметричной формы с максимумом при 673 нм и перегибом на контуре при 695 нм. Положение максимума и перегиба в спектре люминесценции совпадают с первыми двумя максимумами второй малоинтенсивной полосы в спектре КД. В области 600-650 нм, т.е. в области первой мало интенсивной полосы КД, никаких полос люминесценции обнаружено не было.

При интерпретации полученных спектров встаёт вопрос о валентном состоянии марганца и определении типа позиции в кристаллической решётке.

При этом надо иметь в виду, что в области $\lambda < 500$ нм в спектрах поглощения и КД лежат полосы, которые относятся к электронным переходам дефектов структуры [65]. Интенсивность этих полос, особенно в спектрах КД, того же порядка, что и интенсивность полос примесных ионов при малой их концентрации.

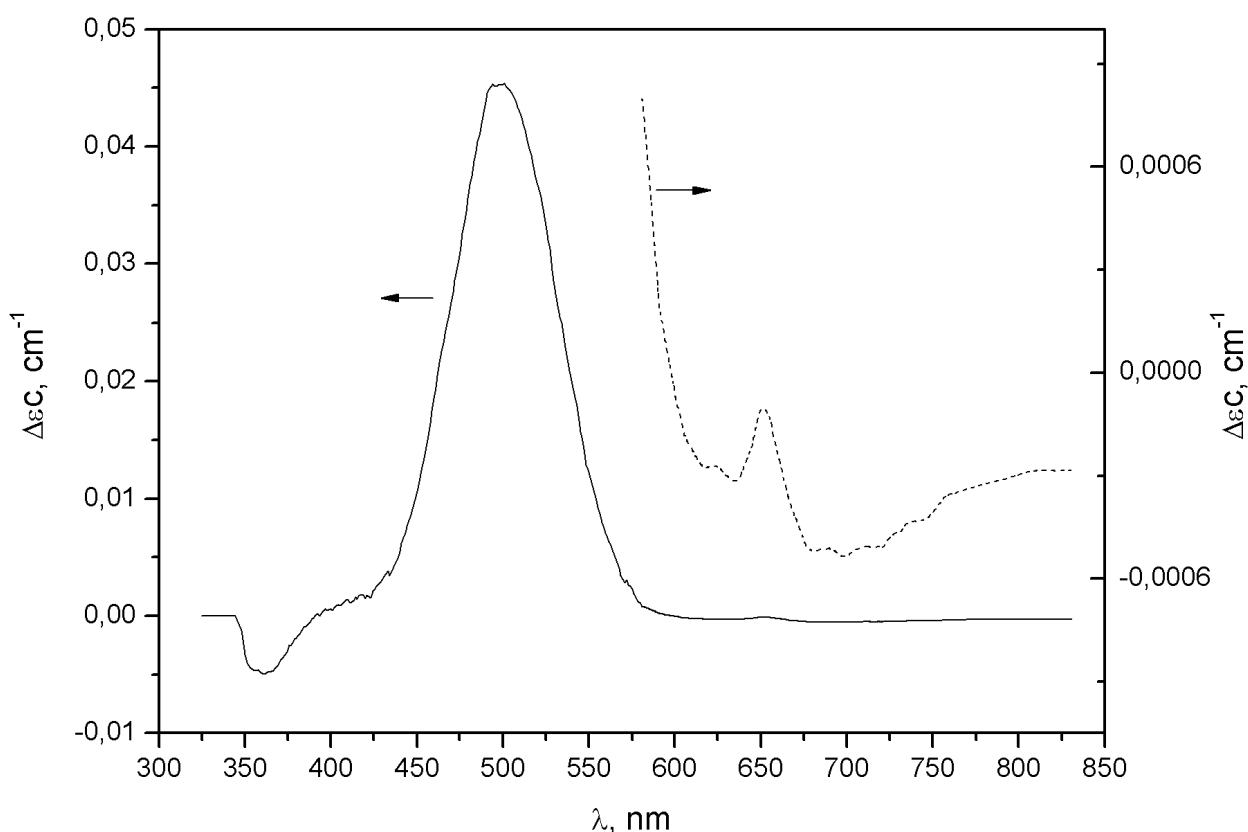


Рисунок 27. – Спектр КД LGS:Mn

Как известно, в неорганических комплексах ионы марганца встречаются в различных степенях окисления от двух до семи [61, 120]. При легировании марганцем различных кристаллов степень окисления ионов марганца меняется в таких же пределах.

По кристаллохимическим соображениям (основанным на результатах сравнения ионных радиусов атомов La, Ga и Si с радиусами ионов марганца в различных степенях окисления и координациях [121]) из возможных замещений наиболее вероятны следующие: Mn^{3+} и Mn^{4+} могут замещать Ga^{3+} в октаэдрических позициях 1a, а Mn^{5+} может замещать Si^{4+} в тетраэдрических

2d позициях. Не исключена возможность замещения ионами Mn^{2+} ионов галлия в октаэдрических позициях.

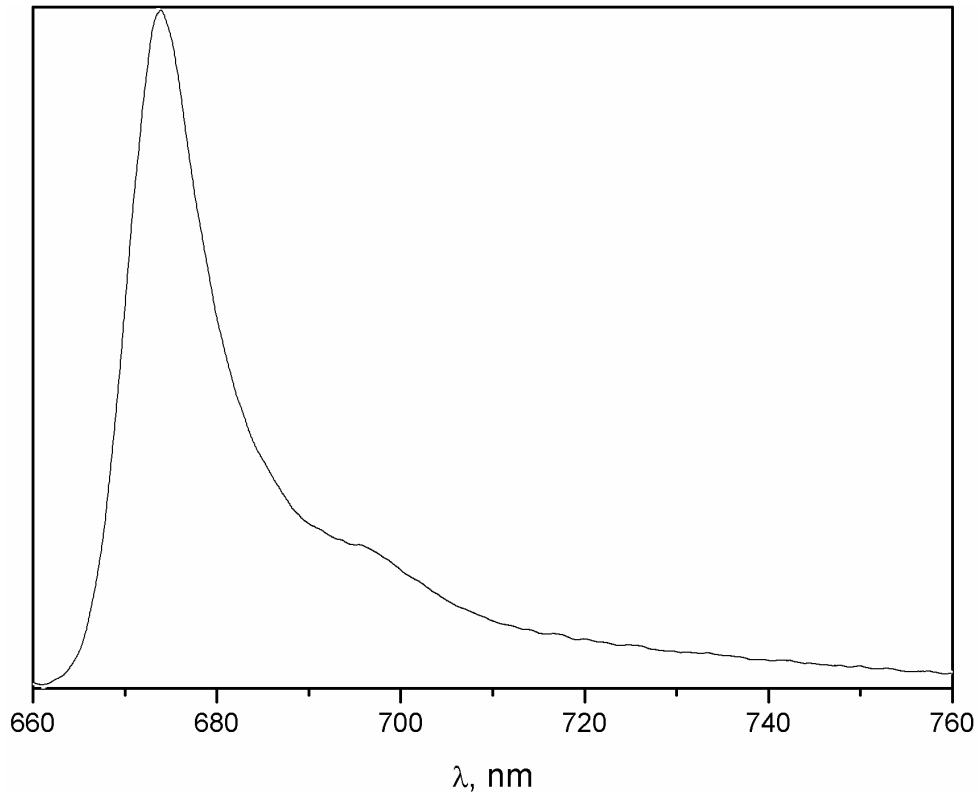


Рисунок 28. – Положение в шкале длин волн полос люминесценции LGS:Mn при $T=8$ К

Начнём с рассмотрения характеристик иона Mn^{2+} (d^5). Ионные радиусы высокоспинового и низкоспинового Mn^{2+} в октаэдрической и тетраэдрической координациях существенно больше ионных радиусов Si^{4+} , и маловероятно их вхождение в позицию 2d [121]. Также маловероятно вхождение этих ионов в позиции, которые занимают в кристалле крупные ионы La^{3+} . Сравнение ионных радиусов Ga^{3+} и Mn^{2+} показывает возможность вхождения последних в позицию 1a. Однако, характерных для Mn^{2+} полос в спектрах поглощения и КД кристалла LGS:Mn обнаружено не было [61, 120].

Ионы Mn^{5+} (d^2) в растворах и кристаллах обычно предпочитают тетраэдрическую координацию [61]. В кристалле LGS эти ионы в принципе могут занимать тетраэдрические позиции в решётке кристалла, замещая

атомы кремния, поскольку размеры ионных радиусов Mn^{5+} и Si^{4+} отличаются не очень значительно (0.33 и 0.26 Å соответственно) [121]. Спектроскопические характеристики Mn^{5+} были изучены в работах [122-126]. В спектрах поглощения кристаллов фосфатов и ванадатов первый, разрешённый по спину и симметрии, переход ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ лежит в области от 600 до 1000 нм. На контуре соответствующей полосы заметно проявление переходов, запрещённых по спину. Из сравнения спектроскопических характеристик иона Mn^{5+} с результатами, полученными нами для кристалла LGS:Mn, следует, что в оптических спектрах нашего кристалла характерные переходы ионов Mn^{5+} не проявляются.

Если сопоставить спектроскопические характеристики, полученные для кристалла LGS:Mn, с литературными данными для кристаллов с примесью марганца, то полосу поглощения при ~500 нм можно приписать как электронному переходу ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ (Mn^{3+} [127, 128]), так и переходу ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (Mn^{4+} [62-63, 129–132]).

Если указанная полоса связана с единственным для конфигурации d^4 переходом, разрешённым по спину, ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ (Mn^{3+}), то полосу при 355 нм трудно приписать какому-либо переходу между состояниями этой конфигурации. К тому же в ИК области (~1400 нм [128]) не наблюдается характерная для Mn^{3+} полоса поглощения, которую обычно относят к переходу между двумя ян-теллеровскими компонентами ${}^5\text{E}_g$ состояния.

Если же указанная полоса является проявлением перехода ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (Mn^{4+}), то полосу в спектре поглощения (350 нм) и КД (355 нм) естественно приписать второму разрешённому по спину переходу ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (Mn^{4+}), характерному для конфигурации d^3 . Несовпадение максимумов в указанных спектрах (рис.25 и 27) обусловлено проявлением в спектре КД полос положительного знака, связанных с дефектами структуры [65].

Появление перегиба в области полосы при 500 нм, соответствующей разрешённому переходу, связано с расщеплением ${}^4\text{T}_{2g}$ состояния из-за

влияния кристаллического поля симметрии 32. Особенно отчетливо расщепление этого состояния проявляется в различии положения максимумов полос в ортоаксиальных π - и σ - спектрах.

В спектре КД появление полос отрицательного знака в области запрещённых по спину переходов ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ и наличие интенсивной люминесценции в области ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ перехода с максимумом при 673 нм (14860 см^{-1}), как это имеет место в спектре люминесценции кристалла $Y_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$ [130] ($Dq=2100 \text{ см}^{-1}$, $B=750 \text{ см}^{-1}$), также свидетельствует о справедливости отнесения наблюдаемых полос к электронным переходам Mn^{4+} .

Возникает вопрос об отнесении полосы, которая проявляется в спектрах поглощения и КД при 8 К в области 400–430 нм в виде чётко выраженного плеча.

Из диаграммы Танабе-Сугано для конфигурации d^3 (рис. 23) следует, что в интервале $10Dq/B$ от 20 до 33 между двумя T-состояниями, переходы в которые разрешены по спину, лежит ${}^2T_{2g}$ состояние, переход в которое по спину запрещён. Стандартный расчёт показывает, что в нашем случае значение $10Dq/B \approx 24,5$, $Dq \approx 2000 \text{ см}^{-1}$, $B \approx 800 \text{ см}^{-1}$, и энергия состояния ${}^2T_{2g}$ равна $\sim 24600 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 406 \text{ нм}$). Поэтому естественно слабую полосу в области 400–430 нм отнести к переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$. Расчёт положения переходов ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ дал следующие значения $E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}) = 16800 \text{ см}^{-1}$ (595 нм) и $E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g) = 16200 \text{ см}^{-1}$ (615 нм). Разность энергий этих переходов $\Delta E = 600 \text{ см}^{-1}$ находится в качественном согласии с экспериментально наблюдаемым значением $\sim 470 \text{ см}^{-1}$.

Если весь марганец при легировании кристалла входит в решетку лангасита в степени окисления +4, и ионов марганца в других степенях окисления не выявлено, имеется возможность вычислить характеристические параметры полос поглощения и КД – силу диполя D_{om} , силу вращения R_{om} и фактор дисимметрии g_{om} для перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, разрешённого по

симметрии в магнитном дипольном приближении. Используя выражения [133]:

$$D_{om} = \frac{3(2303)\hbar cn}{N4\pi^2\lambda_{\max}\beta^2} \int \varepsilon d\lambda, \quad (18),$$

$$R_{om} = \frac{3(2303)\hbar c}{N16\pi^2\lambda_{\max}\beta} \int \Delta\varepsilon d\lambda, \quad (19),$$

$$g_{om} = \frac{4n}{\beta} \frac{R_{om}}{D_{om}} \quad (20),$$

где n – коэффициент преломления кристалла, ε – десятичный молярный коэффициент поглощения, $\Delta\varepsilon$ – десятичный молярный коэффициент КД, $\beta=(n^2+2)/3$ – фактор Лоренца, N – число Авогадро, получены следующие значения: $D_{om}=488 \times 10^{-40}$ ед. CGSE; $R_{om}=11,7 \times 10^{-40}$ ед. CGSE и $g_{om}=0,095$, что характерно для переходов, разрешённых по симметрии в магнитном дипольном приближении [9].

Для проверки утверждения о присутствии Mn в степени окисления +4 в кристалле LGS:Mn было проведено исследование спектров ЭПР [8], результаты которого подтвердили наши выводы.

Помимо этого для полосы люминесценции было выполнено исследование температурной зависимости (рис. 29). Было выяснено, что интенсивность линии люминесценции достаточно быстро спадает с повышением температуры, и при температурах $T > 250$ К, излучение полностью тушится безызлучательными переходами.

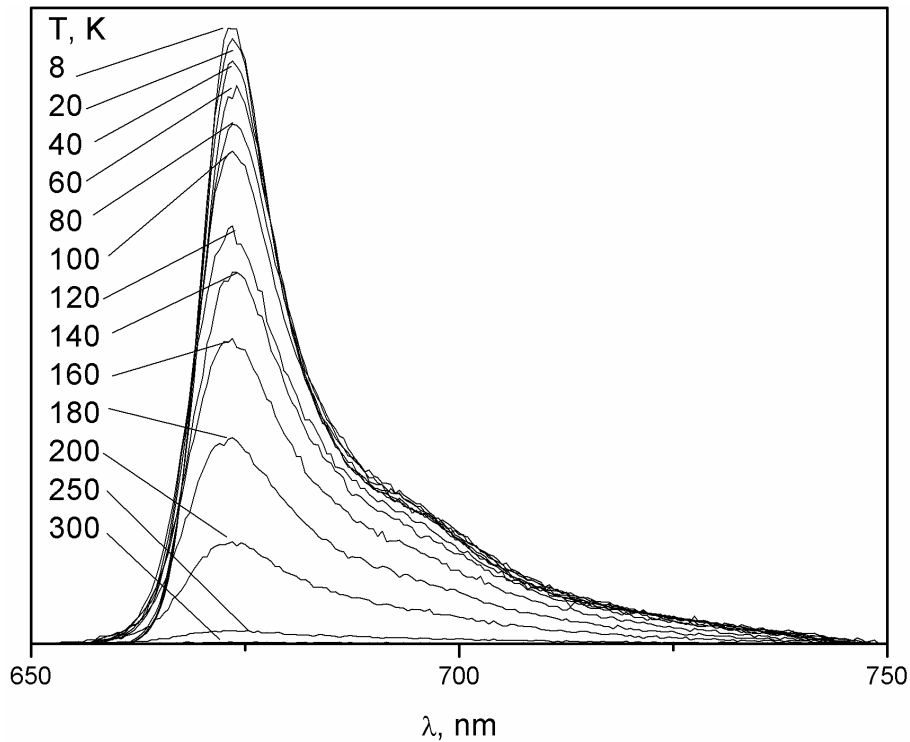


Рисунок 29. – Люминесценция LGS:Mn в широком диапазоне температур

Разупорядоченный кристалл $La_3Ga_5SiO_{14}$, легированный ионами кобальта

Хорошо известно, что ионы кобальта входят в кристаллы в степенях окисления 2, 3 и (реже) 4, занимая позиции с КЧ от 4 до 8. Например, в структуре граната ионы Co^{2+} могут занимать позиции с КЧ 4, 6, 8 [134]. В соединениях со структурой шпинели ион Co^{2+} показывает большое предпочтение к тетраэдрической координации [135-139]. В MgF_2 и некоторых других фторидах [140, 141] примесные ионы Co^{2+} встраиваются в октаэдрические позиции, а в ZnO , ZnS , $ZnSe$ и CdS – в тетраэдрические в соответствии с кристаллической структурой матрицы [142, 143]. Наконец,

известны соединения семейства лангасита с ионами Co^{2+} в тетраэдрической координации [25, 144].

Согласно [121] ионные радиусы Co^{2+} и Co^{3+} в тетраэдрической координации заметно больше ионного радиуса Si^{4+} , находящегося в четверном окружении, однако имеют не столь заметные отличия по сравнению с ионными радиусами тетраэдрически координированных ионов Ga^{3+} . В октаэдрической координации ионные радиусы Co^{2+} , Co^{3+} и Ga^{3+} имеют примерно одинаковые величины. Поэтому заранее трудно предсказать валентность и тип позиции примесного иона кобальта в решётке LGS.

В данном разделе изложены результаты спектроскопического исследования кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, легированного ионами кобальта, с целью определения валентности и положения ионов Co в структуре кристалла, ранее изложенные автором в [25]. Кристалл выращен методом Чохральского и имеет бледно-жёлтую окраску, содержание примеси в шихте составляло 0.1 ат.% ($\sim 7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Образец для исследования был вырезан перпендикулярно оптической оси c , его толщина составляет 3.1 мм.

Переходы примесных ионов Co , лежащие в области 350–850 нм, активны в спектрах КД и проявляются в виде полос положительного знака.

При 8 К в аксиальном спектре поглощения в области 250–530 нм наблюдаются две сравнительно интенсивные полосы (рис. 30) с максимумами при ~ 269 и ~ 279 нм, а также более слабая полоса при 400 нм; а при ~ 730 нм – полоса с малой интенсивностью. Справа и слева от максимума

на ней видны 2 плеча. Спектр поглощения в длинноволновой области, полученный на Фурье-спектрометре (рис. 30), показывает слабые полосы в виде отчетливо выраженных перегибов при 676 и 790 нм. В ИК-области при $T=300$ К отмечены две очень слабые полосы при 1200 и 1452 нм. В интервале 1750–2000 нм поглощение отсутствует.

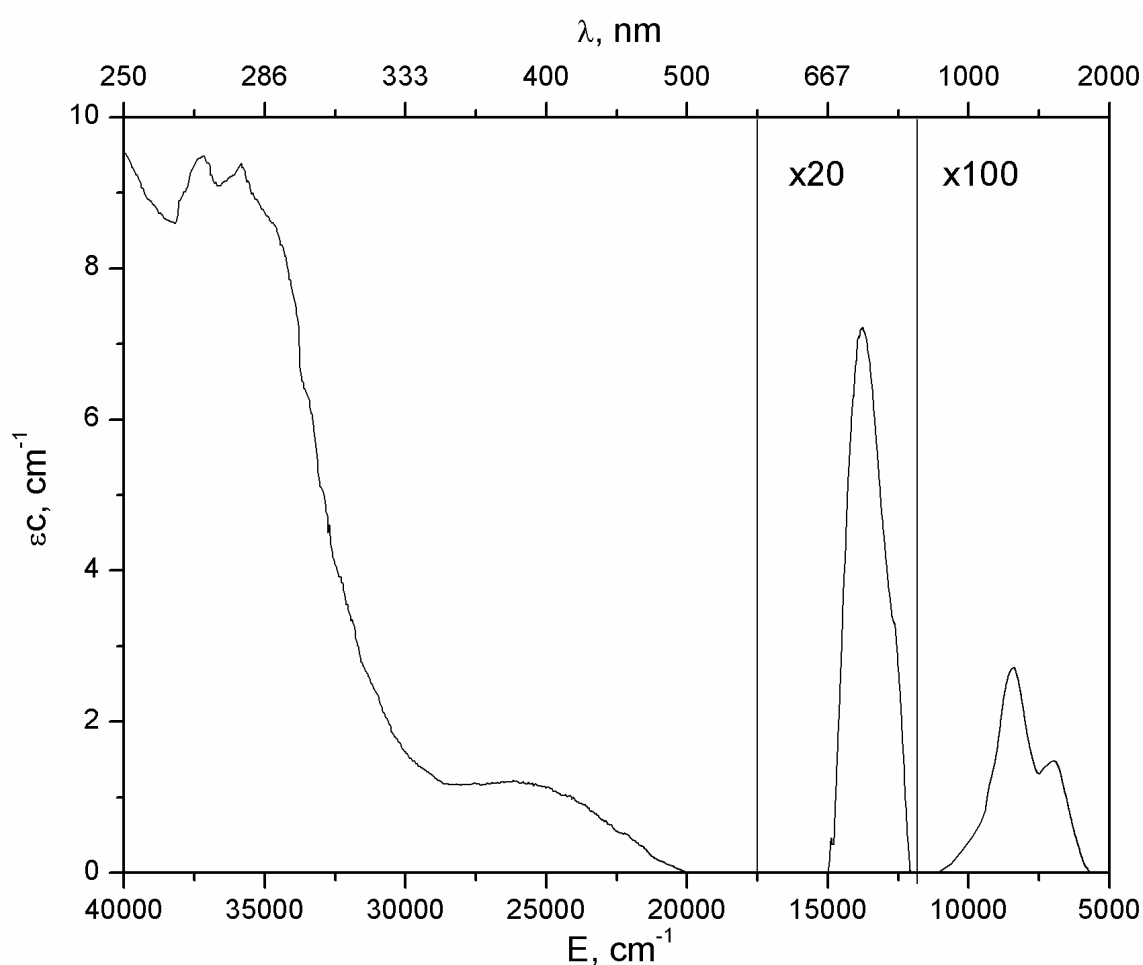


Рисунок 30. – Спектр поглощения LGS:Co

При $T=8$ К в спектре КД (рис. 31) при ~ 730 нм, т.е. в области малоинтенсивной полосы поглощения, лежит интенсивная полоса КД с большим фактором диссиметрии ($g=\Delta\varepsilon/\varepsilon=0.38$). В области 330–470 нм, т.е. в

области первой интенсивной полосы поглощения, в спектре КД наблюдаются две полосы с максимумами при 334 нм ($\Delta\epsilon\epsilon=8.53\times 10^{-3}\text{ см}^{-1}$) и 397 нм ($\Delta\epsilon\epsilon=10.2\times 10^{-3}\text{ см}^{-1}$).

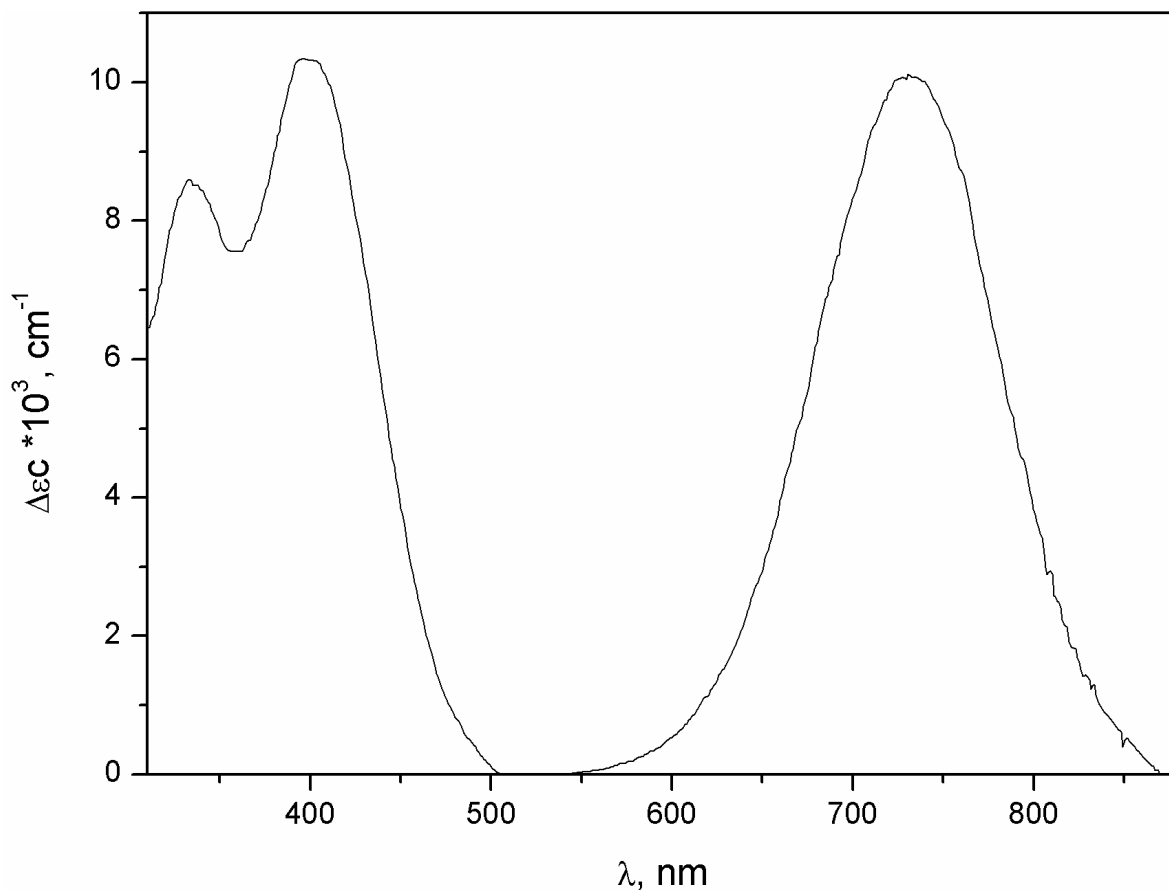


Рисунок 31. – Спектр КД LGS:Co

В спектре люминесценции (рис. 32) при комнатной температуре в области 700–1150 нм лежит широкая полоса с максимумом при ~ 910 нм и заметным перегибом при ~ 730 нм (отмечен на рис. 32 стрелкой), совпадающим с положением максимума полосы в спектре КД. На коротковолновом крыле этой полосы ниже ~ 220 К появляется сравнительно узкая полоса с максимумом при ~ 676 нм и фонным крылом.

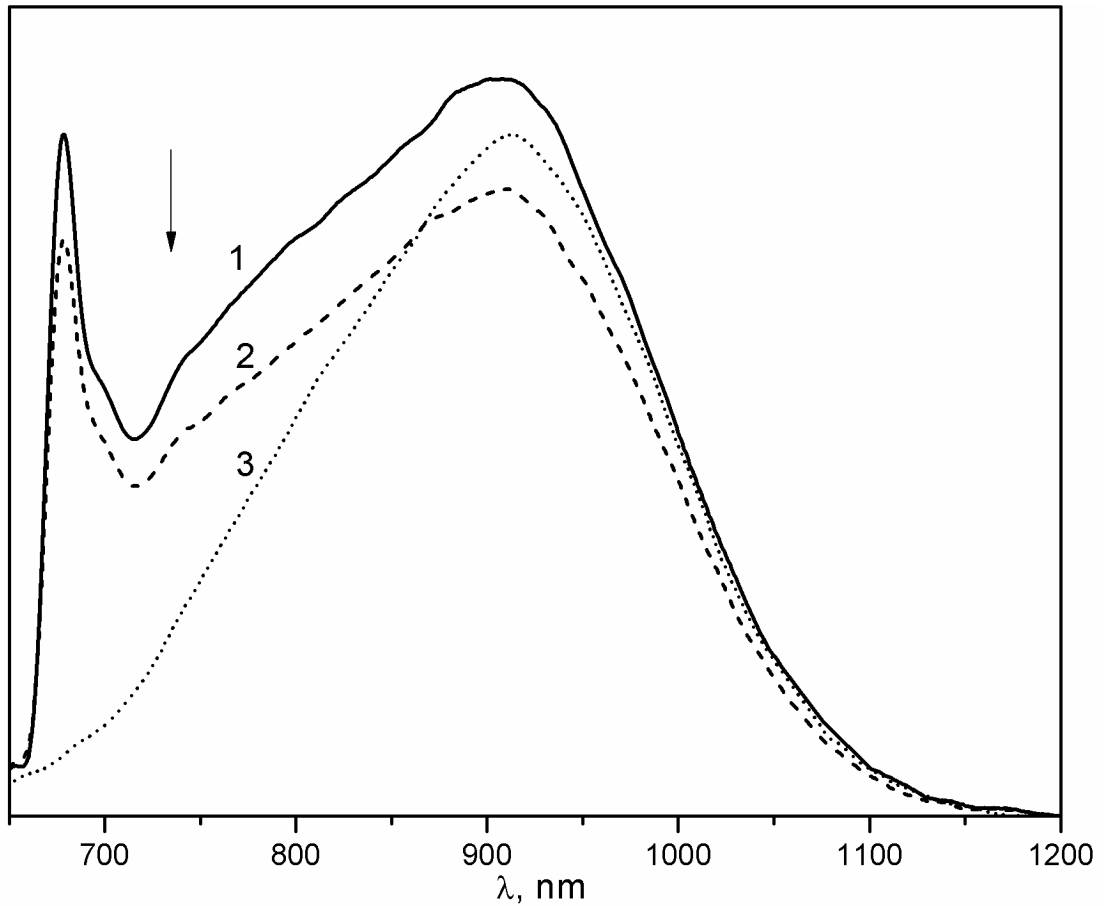


Рисунок 32. – Положение линий люминесценции кристалла LGS:Co в шкале длин волн при различных температурах (1 – 8 К, 2 – 77 К, 3 – 300 К)

При сопоставлении полученных данных со спектрами КД нелегированного кристалла LGS [65] отчётливо видно, что некоторые полосы в спектре КД кристалла LGS:Co по положению максимумов совпадают с полосами КД в соответствующих спектрах нелегированного кристалла LGS (таблица 5). Из сопоставления результатов, приведённых в таблице 5, отчётливо видно, что ряд полос в спектрах – это проявление электронных переходов, обусловленных дефектами по кислороду [65].

Таблица 5. – Положение полос в спектрах поглощения, КД и люминесценции кристалла LGS:Co и спектре КД кристалла LGS.

Чистый LGS	LGS:Co			
КД, нм T=300 К	Поглощение, нм	Круговой дихроизм, нм	Люминесцен- ция, нм	Переход
334		332		
397	400	398		
430		430		
	676		676	${}^4A_2 \leftrightarrow {}^2E$
	730 790 (перегиб)	730	730 (перегиб) 911	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 0-0 полоса, расщеплённая компонента, фононное крыло.
	1190 1450			${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$

Анализ экспериментальных данных, опубликованных в литературе [4, 128, 136-143, 145-148], и сравнение их с полученными автором спектрами показывает, что полученные автором спектры характерны для иона Co^{2+} в тетраэдрическом окружении. Поясним это утверждение подробнее.

Для тетраэдрически координированных ионов Co^{2+} с конфигурацией d^7 основным состоянием является состояние 4A_2 (конфигурация $2e^44t_2^3$ даёт состояния ${}^4A_2, {}^2E, {}^2T_2, {}^2T_1$). В свою очередь возбуждённые конфигурации $t_1^52e^44t_2^4, 3t_2^5t_1^62e^44t_2^4, 1e^3 \dots 2e^44t_2^4$ дают целый ряд дублетных и квартетных состояний [61]. Из всех возможных $d-d$ переходов ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ переход разрешён по симметрии в электрическом дипольном, а ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ – в магнитном дипольном приближениях. В спектрах поглощения иона $[CoO_4]^{6-}$

обычно наблюдаются две интенсивные сложные полосы: в видимой области спектра, соответствующая ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ ($16\,000\text{--}14\,000\text{ см}^{-1}$) переходу, и более слабая – в ИК-области спектра ($6500\text{--}7000\text{ см}^{-1}$), соответствующая переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. Интенсивность длинноволновой полосы в области $\sim 4500\text{ см}^{-1}$, (переход ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) обычно настолько мала, что в спектрах многих соединений не наблюдается [61]. Полоса в области 7000 см^{-1} и полоса в видимой области в спектрах упорядоченных кристаллов имеют сложную структуру. Структура этих широких полос связана с расщеплением состояний ${}^4T_1({}^4P)$ и ${}^4T_1({}^4F)$ низкосимметричной составляющей кристаллического поля, проявлением колебательной структуры и спин-орбитальным взаимодействием.

Согласно [4] часть ионов Co^{2+} в кристаллической решётке легированных гранатов ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) занимает тетраэдрические позиции [141, 147]. В спектрах поглощения этого кристалла характеристические переходы Co^{2+} в тетраэдрической координации имеют энергии 4600 см^{-1} (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$), 7300 см^{-1} (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$) и 16500 см^{-1} (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$). Примерно при таких же энергиях лежат полосы поглощения тетраэдрически координированных примесных ионов Co^{2+} в кристаллах ZnO , ZnS и CdS [142, 143] и $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ [138, 139].

В спектрах поглощения кристаллов $\text{ZnO}:\text{Co}$, $\text{ZnS}:\text{Co}$ и $\text{CdS}:\text{Co}$ при низкой температуре отмечен, дополнительно к указанным выше, целый ряд полос, и дано, в силу их малой интенсивности, отнесение их к переходам,

запрещённым по спину [142, 143, 146]. Переходы с переносом заряда в спектрах поглощения тетраэдрических комплексов кобальта лежат в области $\nu > 42000 \text{ см}^{-1}$ [61].

Если сопоставить полученные нами спектры поглощения и КД с диаграммой Танабе-Сугано (рис. 33) и сравнить их с экспериментальными данными для различных кристаллов [4, 128, 136-143, 145-148], то полоса в спектрах с максимумом при $\lambda = 730 \text{ нм}$ характерна для тетраэдрически координированного иона Co^{2+} . Если такое отнесение справедливо, то кроме этой наиболее интенсивной d-d полосы в спектрах поглощения, которая является проявлением ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ перехода, разрешённого по симметрии в электрическом дипольном приближении, в спектре тетраэдрически координированного Co^{2+} в ближней ИК-области (1000-1600 нм) должна лежать, как указано выше, полоса поглощения, связанная с переходом ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. Можно предположить, что две полосы малой интенсивности в области 1000-1500 нм есть проявление ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ перехода, расщеплённого в кристаллическом поле симметрии 2.

Полосу с малой интенсивностью в спектре поглощения и люминесценции при 676 нм можно отнести только к переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$, запрещённому по спину. Полоса с максимумом при 400 нм проявляется в области, где лежат слабые полосы поглощения, а в соответствующем спектре КД – полосы положительного знака, обусловленные «дефектами» [65]. По предположению [147] эта полоса – проявление переходов на T и E уровни от

2H и 2P термов свободного иона. Более точное соотнесение затруднено в силу переналожения расщеплённых в кристаллическом поле компонент уровней свободного иона.

Интенсивные полосы в коротковолновой области спектров поглощения и КД, которые связаны с переходами с переносом заряда тетраэдрически координированных ионов Co^{2+} [61], кроме полос при $\lambda \sim 269$ и $\lambda \sim 279$ нм, наблюдать в спектре не удалось, так как эти полосы лежат в области $\lambda < 250$ нм, т.е. в области фундаментального поглощения нелегированного кристалла лангасита [65]. Дополнительная информация об отнесении полос была получена из спектров люминесценции (таблица 5, рис. 32). Коротковолновая полоса люминесценции с максимумом при 676 нм, совпадающая со слабоинтенсивной полосой поглощения – проявление запрещённого по спину перехода $^2E \rightarrow ^4A_2$.

Наличие слабого фонного крыла с длинноволнового края 00-полосы в спектре люминесценции свидетельствует о малой величине параметра Хуанга-Риса, что характерно для запрещённых переходов.

При температурах выше 80 К интенсивность бесфонной линии и фонного крыла уменьшается (рис. 34). А при температурах выше 220 К эта полоса полностью исчезает, и в спектре наблюдается единственная широкая полоса люминесценции с максимумом при 910 нм – переход $^4T_1(^4P) \rightarrow ^4A_2$. Перегиб при 730 нм на коротковолновом крыле широкой полосы люминесценции (отмечен на рис. 32 стрелкой), совпадающий с максимумом

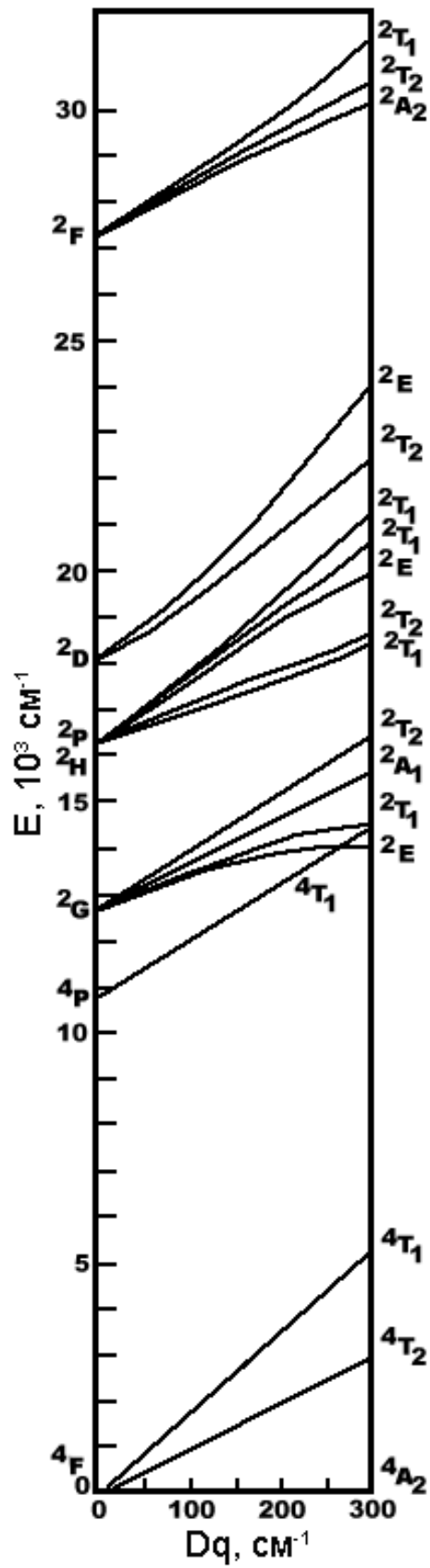


Рисунок 33. – Уровни энергий Co^{2+} в кристаллическом поле симметрии T_d [147]

полосы в спектре КД, – проявление нульфононного перехода из ${}^4T_1({}^4P)$ состояния в основное 4A_2 . Интегральная интенсивность полосы излучения перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ при 8 К на порядок меньше, чем перехода ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2$. При увеличении температуры вплоть до комнатной интегральная интенсивность этой широкой полосы меняется слабо.

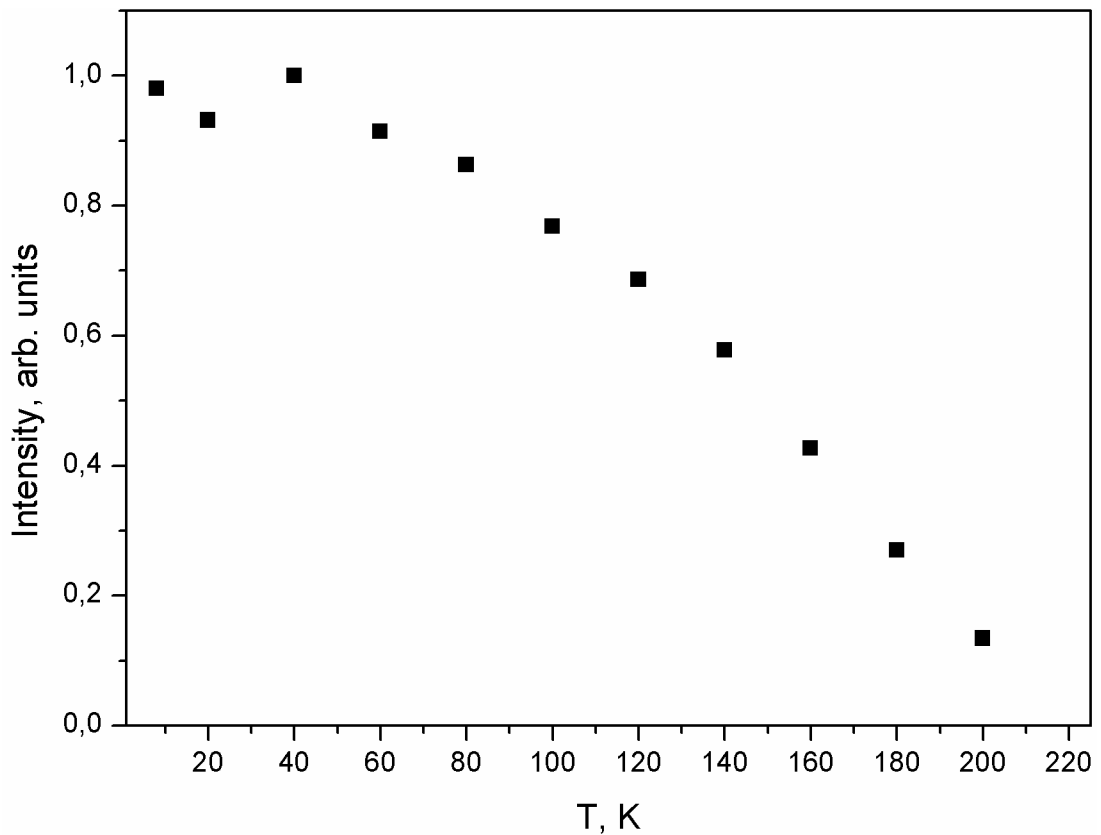


Рисунок 34. – Зависимость интенсивности полосы перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ от температуры

Таким образом, при низких температурах излучение ионов Co^{2+} происходит с двух близко расположенных в шкале энергий уровней (${}^2E({}^2G)$ и ${}^4T_1({}^4P)$). Согласно диаграмме Танабе–Сугано для конфигурации d^7 [147],

построенной на основе результатов анализа спектров поглощения и люминесценции кристалла $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$, в зависимости от силы кристаллического поля Dq , ${}^2E({}^2G)$ и ${}^2T_1({}^2G)$ состояния в шкале энергий при $Dq > 280 \text{ см}^{-1}$ лежат незначительно, но ниже, чем состояние ${}^4T_1({}^4P)$ (рис. 33). По этой причине люминесценция происходит с ${}^2E({}^2G)$ уровня [4].

В работах [136-138] указано на участие в люминесценции только уровня ${}^4T_1({}^4P)$, который при $Dq < 280 \text{ см}^{-1}$ лежит по энергии ниже, чем состояние ${}^2E({}^2G)$. Как показывают результаты автора, при низких температурах излучение ионов Co^{2+} происходит в случае кристалла $\text{LGS}:\text{Co}^{2+}$ с двух близко расположенных в шкале энергий уровней (${}^2E({}^2G)$ и ${}^4T_1({}^4P)$).

В спектрах люминесценции кристаллов, в которых примесный ион Co^{2+} подвержен влиянию слабого поля лигандов ($Dq < 280 \text{ см}^{-1}$), люминесценция наблюдается только с ${}^4T_1({}^4P)$ состояния [136, 137]. Напротив, в сильных кристаллических полях в спектрах люминесценции активно ${}^2E({}^2G)$ -состояние [148]. Согласно диаграммам Танабе-Сугано для конфигурации d^7 , в тетраэдрической координации зависимости $E({}^2E)=F(Dq)$ и $E({}^4T_1)=F(Dq)$ пересекаются в слабых кристаллических полях при $Dq = 280-350 \text{ см}^{-1}$ [147, 148]. Таким образом, как дублетное, так и квартетное состояния могут быть активны в спектрах люминесценции.

Так как в кристалле LGS симметрия позиций, в которые встраиваются ионы Co^{2+} , равна двум, то влияние локального поля низкой симметрии приводит к расщеплению и переналожению T и E состояний. Спин-

орбитальное взаимодействие и наличие дефектов также вызывают уширение уровней примесного иона.

В спектрах люминесценции имеют место два канала безызлучательных переходов: как на 2E , так и на ${}^4T_1({}^4P)$ уровни, которые имеют сравнимые энергии. Возбуждение фононов при повышении температуры приводит к более эффективному безызлучательному тушению 2E состояния, и при $T > 220$ К только ${}^4T_1({}^4P)$ состояние определяет люминесценцию примесных ионов кобальта. Проведённый анализ спектров позволяет предположить, что значения Dq находятся в области $250-300$ см^{-1} , однако, в силу значительного расщепления и смешивания уровней, более точная оценка затруднительна.

Спектроскопические характеристики разупорядоченного кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Fe}$

В данном разделе приведены результаты исследования кристалла LGS:Fe, ранее показанные автором в [26]. Исследуемый кристалл был выращен методом Чохральского и имел жёлто-зелёную окраску. Образец для измерений был вырезан перпендикулярно оптической оси c , его толщина составляла 3.1 мм. Концентрация ионов железа в шихте составляла 0.1 ат.% (около $\sim 7 \times 10^{19}$ см^{-3}).

Анализ имеющихся литературных данных [5-6, 149-163] позволяет сделать заключение, что наиболее часто железо встречается в двух- и трёхвалентном состояниях. При этом ионы Fe^{2+} , и Fe^{3+} , легирующие различные кристаллические среды, встраиваются как в тетраэдрические, так и в октаэдрические позиции. Причём возможны варианты, когда при

легировании одного и того же материала примесь железа входит в решётку как в двух, так и в трёхвалентном состоянии или же встраивается как в четырёх-, так и в шестикоординированные позиции одновременно. К примеру, при легировании шпинели LiAl_5O_8 , ионы Fe^{3+} встраиваются в решётку в тетраэдрические позиции [149], в то время как в изоструктурном аналоге этой кристаллической матрицы, литий-галлиевой шпинели, LiGa_5O_8 , примесные ионы Fe^{3+} занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции [150]. А в структуре KTaO_3 октаэдрические позиции делят между собой примесные Fe^{3+} и Fe^{2+} [6]. Таким образом, затруднительно сразу предсказать валентность и сайт-позицию, которую примесный ион займет при легировании разупорядоченной кристаллической среды с большим количеством дефектов, какой являются кристаллы лангасита LGS.

Оптические спектры поглощения, кругового дихроизма и люминесценции кристалла LGS с примесью железа приведены на рисунках 35-37. Все спектры записаны при температуре 8 К. В спектре люминесценции в области 650-750 нм наблюдается широкая полоса с максимумом при 676 нм (14900 см^{-1}) и плечом в длинноволновой части с пиком при ~ 710 нм (14100 см^{-1}). Первый переход в спектре КД расположен в области 600-700 нм и имеет максимум при 640 нм (15600 см^{-1}), бесфононная линия при 676 нм в спектре КД не видна на уровне шума в силу значительного уширения линий из-за неупорядоченности структуры LGS. Помимо этого в спектре наблюдаются 5 слабых полос положительного знака с максимумами при 520 (19100 см^{-1}), 480 (20800 см^{-1}), 460 (21700 см^{-1}), 394 (255400 см^{-1}), 382 нм (26200 см^{-1}), мощная положительная полоса при 349 нм (28700 см^{-1}), а также мощная отрицательная полоса на крыле фундаментального поглощения при 324 нм (30900 см^{-1}). Спектр поглощения невыразителен, однако при гелиевой температуре видны слабые переходы при 520, 480, 460 нм, тогда как более коротковолновые перегибы неразличимы на крыле фундаментального поглощения.

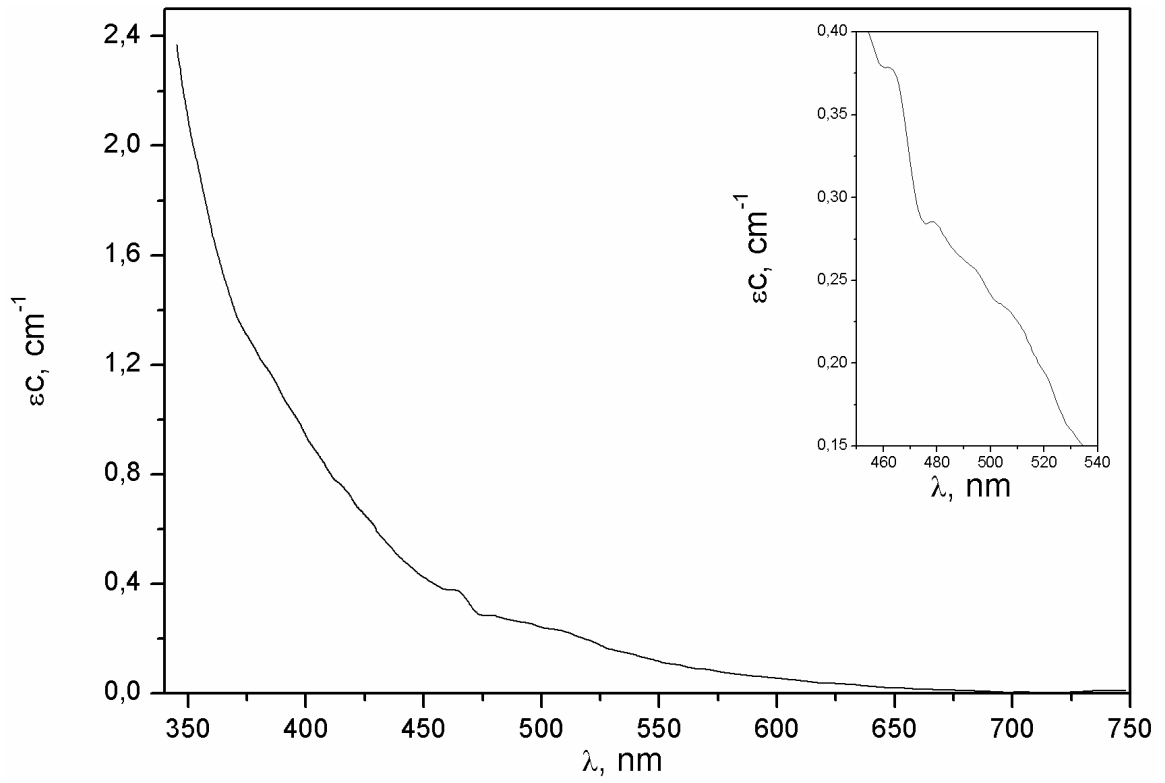


Рисунок 35. – Спектр поглощения LGS:Fe при T=8 К

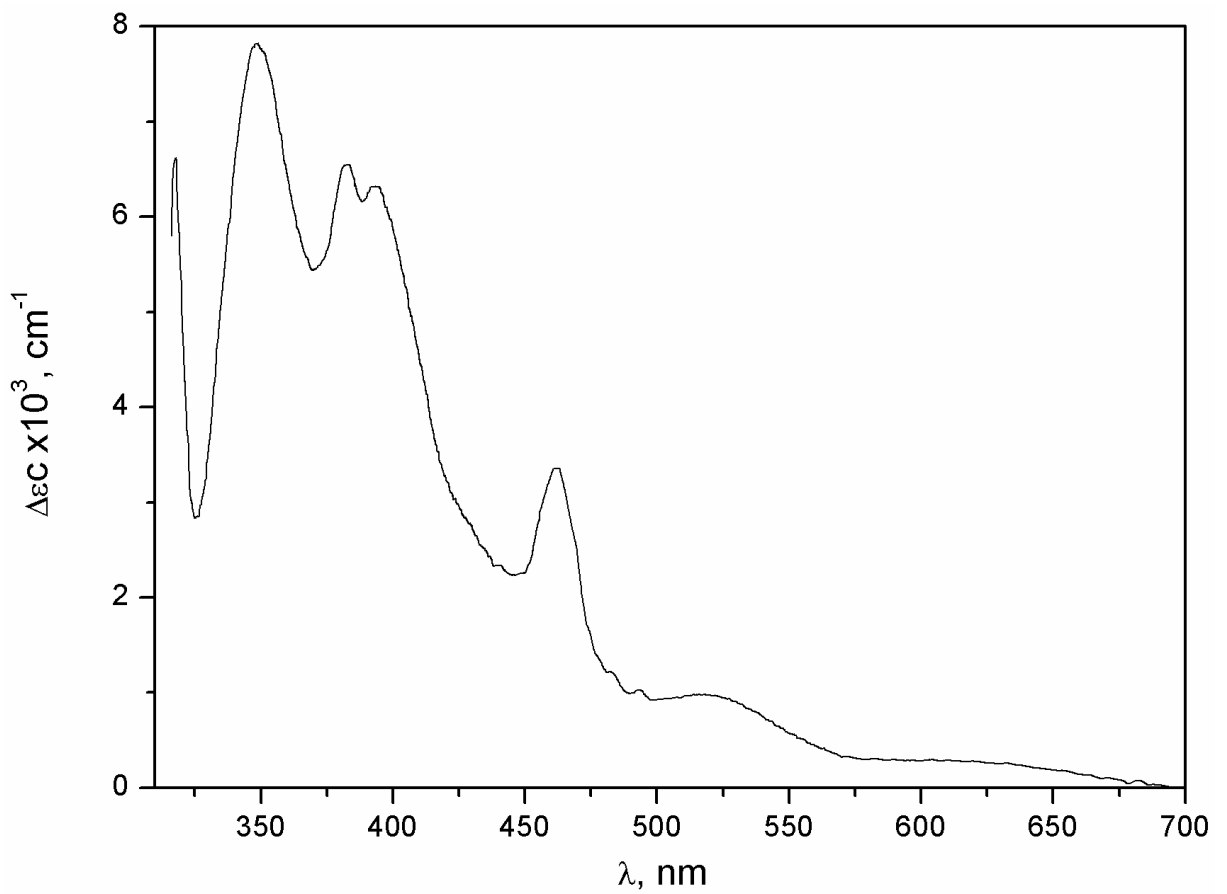


Рисунок 36. – Спектр КД LGS:Fe при T=8 К

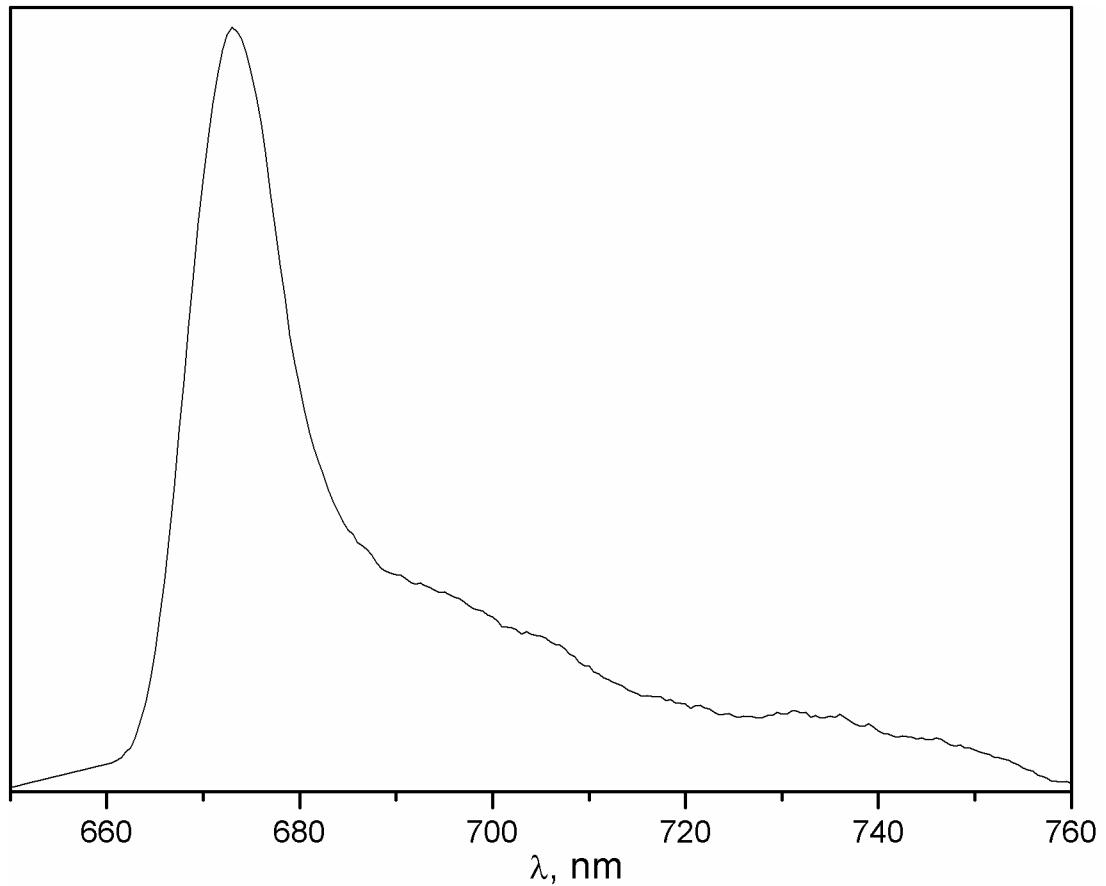


Рисунок 36. – Спектр люминесценции LGS:Fe при T=8 К

Для правильной интерпретации полученных спектров необходимо более подробно рассмотреть электронные конфигурации атома железа. Как широко известно, в различных соединениях ионы железа могут находиться в разных валентных состояниях. Наиболее распространенные из них – Fe^{2+} и Fe^{3+} .

В железосодержащих гранатах с вхождением железа в трёхвалентном состоянии в октаэдрические позиции в спектре поглощения появляются полосы при 11000 см^{-1} и 16000 см^{-1} , являющиеся проявлениями переходов ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ и ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$, соответственно [151]. А в коротковолновой области видимого спектра в $\text{Y}_3(\text{Ga}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3(\text{Ga}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_5\text{O}_{12}$ наблюдается около полудюжины полос между 20000 и 30000 см^{-1} . При этом дублет в районе 24000 см^{-1} относят

к переходам ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4E_g({}^4G)$ и ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$, полосу при 27000 см^{-1} соотносят с переходом ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4D)$.

Полосы при 11000 (12000) см^{-1} и 16000 см^{-1} наблюдаются также и в спектрах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, где железо проявляется только в шестикоординированном состоянии.

Интенсивные переходы октаэдрического Fe^{3+} при 10900 и 14280 см^{-1} , а также переход при 16400 см^{-1} тетраэдрического Fe^{3+} наблюдали авторы [152] в спектрах поглощения $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

В спектрах люминесценции легированного железом кристалла форстерита наблюдаются полосы при 12300 , 11800 и 11500 см^{-1} , являющиеся выражением переходов Fe^{3+} в четверном окружении. А также проявляются сложные полосы при 405 нм (24690 см^{-1}) и 510 нм (19610 см^{-1}), отнесённые авторами к переходам в возбуждённые состояния ${}^4E(D)$ и 4A_1 , ${}^4E(G)$ тетраэдрически координированного Fe^{3+} [153].

В спектре поглощения LiNbO_3 с примесью железа наблюдаются очень широкая полоса с максимумом при $\sim 20400 \text{ см}^{-1}$, которую авторы соотнесли с переходом с переносом заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$, и широкая полоса при 9100 см^{-1} , являющаяся выражением перехода ${}^5A \rightarrow {}^5E$ двухвалентного железа, а также полосы при 20600 и 23500 см^{-1} , соотнесённые авторами [5] с d-d переходами Fe^{3+} , запрещёнными по спину.

Исследования тетрахлофферрата FeCl_4^- в различных соединениях показывают наличие полос в спектрах поглощения растворов при 14200 , 16200 и 18400 см^{-1} , соответствующих переходам в состояния 4T_1 , 4T_2 и 4E трёхвалентного железа в тетраэдрическом окружении [154].

Основные соотношения полос в оптических спектрах с электронными переходами Fe^{3+} в различных кристаллических матрицах представлены в таблице 6.

В кристаллической структуре перовскита BiFeO_3 первые два перехода октаэдрически координированного Fe^{3+} наблюдаются при ~ 10500 и $\sim 15400 \text{ см}^{-1}$ [155].

Таблица 6. - d-d переходы Fe^{3+} в различных кристаллах, энергии в $см^{-1}$.

Переход из/в ${}^6A_{1(g)}$					
Тетраэдр	${}^4T_1({}^4G)$	${}^4T_2({}^4G)$	${}^4A_1, {}^4E$ (4G)	${}^4T_2({}^4D)$	${}^4E({}^4D)$
LiAl ₅ O ₈ [35]	15255	18695	21300	22550	25720
YIG [150]	16400				
Mg ₂ SiO ₄ [6]	13300	17200	19610		24690
Тетрахлороферрат[152]	14200	16200	18920	19570	22200
KAlSi ₃ O ₈ [158]	16200	19800	22800	23800	26700
Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ [160]	21400		23900		
Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ [160]	20300	21800	24200		
Октаэдр	${}^4T_{1g}({}^4G)$	${}^4T_{2g}({}^4G)$	${}^4A_{1g}, {}^4E_g$ (4G)	${}^4T_{2g}({}^4D)$	${}^4E_g({}^4D)$
YIG[150]	10900	14280			
CsCl [61]	12755	20408	20833, 22727	23800	25575
Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ [160]	12000	16700	22700		26000
Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ [160]	14300	17500	23000		26000
Al ₂ O ₃ [161]	9450	14350	22270	25510	26800

Двухвалентное железо, Fe^{2+} , имеет электронную конфигурацию d^6 , в спектре должен наблюдаться один разрешённый переход ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ и целая серия переходов, запрещённых по спину. При этом, согласно литературным данным, все переходы, как правило, лежат в ближней ИК-области. Однако, в наших ИК-спектрах при длинах волн больше 1 мкм полос не обнаружено. Помимо этого, из таблицы 7 видно, что ионный радиус Fe^{2+} значительно больше ионных радиусов Si^{4+} , Ga^{3+} . Всё это говорит о том, что присутствие Fe^{2+} в LGS маловероятно.

Также маловероятно, что ионы железа, встраиваясь в кристаллическую решётку лангасита, будут заменять крупные ионы La^{3+} . Сравнивая ионные радиусы Si^{4+} , Ga^{3+} с ионными радиусами Fe^{2+} и Fe^{3+} (см. таблицу 7), можно сделать вывод, что наиболее реалистичным является предположение замещения ионов Ga^{3+} ионами Fe^{3+} , поскольку значения их ионных радиусов сравнительно близки.

Таблица 7. – Ионные радиусы ионов железа и потенциально замещаемых ионов в LGS:Fe.

Ионные радиусы (высокоспиновое состояние), Å	Si^{4+}	Ga^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
КЧ=4	0.26	0.47	0.49	0.64
КЧ=6	0.40	0.62	0.64	0.78

Галлий занимает в кристаллической решётке кристалла лангасита позиции как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении. Согласно сравнению ионных радиусов, замещение галлия трёхвалентным железом кажется равновероятным для обеих координаций.

Ионы Fe^{3+} имеют электронную конфигурацию d^5 . Основное состояние ${}^6\text{A}_{1g}$ в октаэдрическом и ${}^6\text{A}_1$ в тетраэдрическом окружениях образуется из ${}^6\text{S}$ терма свободного иона, более высоко лежащие состояния являются дублетными либо квартетными. Таким образом, все переходы в спектре трёхвалентного железа запрещены по спину. При этом переходы тетраэдрически координированного железа имеют более высокие энергии, нежели в октаэдрической координации [61].

Таким образом, из опубликованных в литературе результатов видно, что для соединений комплексов $[\text{FeO}_6]^{9-}$ характерным является переход в состояние ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G})$, лежащий в спектрах поглощения в области

9000-11000 см^{-1} . В то время как в спектрах люминесценции соединений, содержащих Fe^{3+} в окружении четырёх ионов кислорода, в области 14000-16000 см^{-1} , как правило, проявляется переход ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$. Так в LiAl_5O_8 наблюдается люминесценция на 15220 см^{-1} и, несмотря на то, что в [160] переход из ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ в основное состояние соотнесён с полосой при 19123 см^{-1} , линия при 15220 см^{-1} обозначена как проявление расщеплённой компоненты термина ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$. В других же работах, рассматривающих тетраэдрическую координацию трёхвалентного железа [149, 161, 162], полоса в спектре люминесценции в области 15000 однозначно соотнесена с состоянием ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$, в то время как вышележащее возмущение в области 18000-19000 приписывается переходу в состояние ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$.

На диаграммах Танабе-Сугано (рис. 38) мы видим, что положение трёх термов ${}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G}), {}^4\text{E}({}^4\text{D})$ не зависит от величины кристаллического поля. Согласно литературным данным, переход ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G})$, как правило, лежит в области 440-480 нм (20800-22700 см^{-1}), ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$ в области 380-395 нм (25300-26300 см^{-1}). Таким образом, полосы в спектрах КД и поглощения логично было бы отнести именно к этим переходам.

Полоса при 15600 см^{-1} является проявлением перехода ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ тетраэдрического Fe^{3+} .

Согласно исследованиям Танабе и Сугано [164], значения энергий переходов, не зависящих от величины кристаллического поля Dq , можно выразить через параметры Рака В и С. А именно: $E({}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G}))=10\text{B}+5\text{C}$, $E({}^4\text{E}({}^4\text{D}))=17\text{B}+5\text{C}$. С учётом экспериментальных значений энергий переходов были вычислены величины параметров В и С, $\text{B}=640 \text{ см}^{-1}$, $\text{C}=3060 \text{ см}^{-1}$. Соответственно, $\text{C}/\text{B}=4.75$. При этом наибольшее соответствие наблюдаемых переходов диаграмме Танабе-Сугано (рис. 38) наблюдается для значения $\text{Dq}=900 \text{ см}^{-1}$.

Открытым оставался вопрос о соотношении с электронными переходами полос при 19100 и 20800 см^{-1} , поскольку, согласно диаграмме Танабе-Сугано, в зависимости от величины кристаллического поля вторым

переходом может являться либо ${}^6A_1 \rightarrow {}^2T_2({}^2I)$ при значениях $10Dq/B > 15$, либо ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ для $10Dq/B < 15$. Согласно нашим расчетам, $10Dq/B = 12,4$. Это означает, что полоса при 19100 см^{-1} является проявлением перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$, в то время как очень слабый перегиб при 20800 см^{-1} однозначно соответствует переходу ${}^6A_1 \rightarrow {}^2T_2({}^2I)$. В пользу такой интерпретации говорит также малая интенсивность полосы при 20800 см^{-1} , обусловленная сильным различием мультиплетностей термов (6 у основного состояния и 2 у возбуждённого уровня).

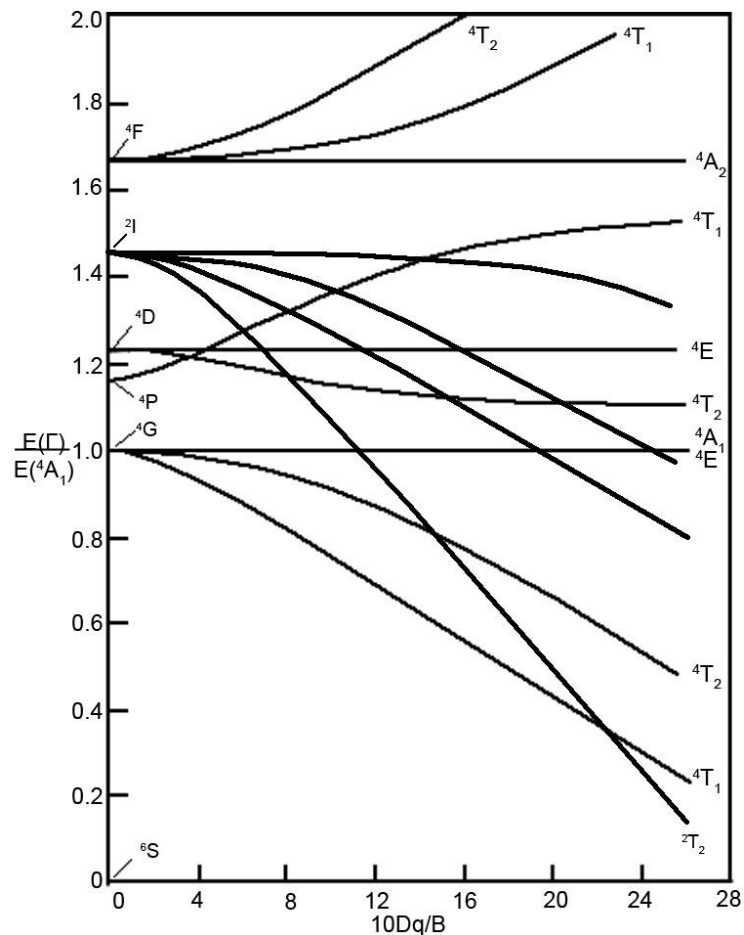


Рисунок 38. – Диаграмма Танабе-Сугано для электронной конфигурации d^5 при $C/B = 4.75$ [165]

В электронной конфигурации d^5 все переходы являются запрещёнными по спину. Это объясняет малую выразительность оптических спектров.

Наблюдаемые в КД мощные полосы в ультрафиолетовой части спектра являются проявлениями переходов с переносом заряда.

Все наблюдаемые в спектрах полосы соотнесены с электронными d-d переходами конфигурации d^5 , результаты соотнесения представлены в таблице 8.

Таблица 8. d-d переходы Fe^{3+} в LGS.

Переход	$E, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$
${}^6A_1 \leftrightarrow {}^4T_1({}^4G)$	15600	640
${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	19100	520
${}^6A_1 \rightarrow {}^2T_2({}^2I)$	20800	480
${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$	21700	460
${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	25400	394
${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$	26200	382

В результате подробного анализа низкотемпературных оптических спектров поглощения, кругового дихроизма и люминесценции кристалла LGS:Fe удалось определить тип кристаллической позиции и степень окисления примесных ионов железа. В силу неупорядоченности структуры кристалла, все линии в спектрах значительно уширены, и вибронная структура переходов не разрешается даже при низких температурах. В спектре люминесценции активно только первое возбуждённое состояние ${}^4T_1({}^4G)$. Оценены параметры кристаллического поля, $B \approx 640 \text{ см}^{-1}$, $C \approx 3060 \text{ см}^{-1}$, $C/B \approx 4.75$, $Dq \approx 900 \text{ см}^{-1}$.

Помимо вышеописанных полос с помощью ИК-Фурье спектрометра удалось зарегистрировать чрезвычайно слабую полосу поглощения в области 900-1000 нм. По положению полоса является характерной для перехода ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ октаэдрически координированного Fe^{3+} , наличие этой полосы позволяет предположить, что очень малая доля железа находится в

октаэдрическом окружении, в то время как основная часть встраивается в тетраэдрические позиции. Остальные переходы октаэдрически координированного железа имеют более высокие энергии и по положению в спектрах перенакладываются с переходами тетраэдрического железа, что, в частности, в силу их крайне малой интенсивности, делает их идентификацию затруднительной даже в спектрах КД.

Всё это позволяет сделать вывод, что при легировании кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ионы железа входят преимущественно в кристаллические позиции 3f в степени окисления +3, замещая ионы Ga^{3+} . Сделанные выводы впоследствии были подтверждены исследованием спектров ЭПР [166].

Заключение

Кристаллическое семейство кальциевого галлогерманата, благодаря своим уникальным пьезоэлектрическим и оптическим свойствам, занимает прочную позицию в акустооптическом приборостроении. Регулярно синтезируются новые соединения со структурой кальциевого галлогерманата, а также выращиваются кристаллы с различными примесями. Основной задачей кристаллооптики при этом является уточнение сайт-позиций и валентных состояний примесных ионов, поскольку они оказывают принципиальное влияние на физические свойства кристаллов. Современная оптическая спектроскопия изобилует большим количеством методов исследования. И совместное их применение, а также аккуратный и глубокий анализ приобретённых данных показывают эффективность получаемых результатов. Данная работа посвящена исследованию целого ряда кристаллов со структурой лангасита, легированных ионами переходных металлов, а именно: легированных ионами хрома $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (2 изоструктурных аналога) $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$; а также кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с примесями ионов марганца, железа и кобальта.

Измерения проводились в широком диапазоне температур от 8 до 300 К.

Были исследованы спектры поглощения, кругового дихроизма и люминесценции. Для всех исследуемых образцов определены сайт-позиции и валентные состояния примесных ионов.

Показано, что в кристалле LGS:Mn примесь встраивается в октаэдрические позиции, замещая ионы Ga^{3+} , и находится в состоянии Mn^{4+} . При этом введения компенсаторов заряда при росте кристалла не

проводилось, однако, благодаря большому числу дефектов по кислороду, достигается электрическая нейтральность решётки. Вычисленные для перехода Mn^{4+} значения силы диполя, силы вращения и фактора анизотропии составляют $D_{om}=488 \times 10^{-40}$ ед. CGSE, $R_{om}=11,7 \times 10^{-40}$ ед. CGSE, $g_{om}=0,095$ и находятся в согласии с литературными данными. Рассчитанные параметры кристаллического поля соответствуют ожидаемым и составляют $10Dq/B \approx 24,5$, $Dq \approx 2000 \text{ см}^{-1}$, $B \approx 800 \text{ см}^{-1}$.

Определено, что в кристалле LGS:Co легирующая примесь встраивается в тетраэдрические позиции, замещая ионы Ga^{3+} , и находится в двухвалентном состоянии. Проведено исследование температурной зависимости люминесценции, в результате чего показано, что люминесценция в области 670-750 нм, происходящая с уровня ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, начинает затухать при температуре выше 80 К и полностью нивелируется разменом с фононами кристаллической решётки при температурах выше 220 К. В то время как другая полоса люминесценции с максимумом при 910 нм, соответствующая переходу ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$, от температуры зависит слабо. Оценочное значение величины кристаллического поля Dq соответствует величине 250-300 см^{-1} .

Проведённое сравнительное исследование семейства кристаллов со структурой лангасита с примесью ионов хрома показало, что примесь встраивается в решётку в двух степенях окисления: +3 и +4, при этом трёхвалентные ионы занимают шестикоординационные позиции, а четырёхвалентные – четырёхкоординационные. В кристаллах CGG:Cr, SGG:Cr практически весь хром находится в трёхвалентном состоянии.

Выявлено, что в кристалле LGS:Fe примесные ионы железа находятся в состоянии Fe^{3+} и занимают преимущественно тетраэдрические позиции, замещая ионы Ga^{3+} . Рассчитанные параметры кристаллического поля соответствуют литературным данным и составляют $B \approx 640 \text{ см}^{-1}$, $C \approx 3060 \text{ см}^{-1}$, $C/B=4.75$, $Dq \approx 900 \text{ см}^{-1}$.

Для большинства кристаллов оказалось затруднительным рассчитать концентрацию примеси, поскольку, с учётом наличия двух тетраэдрических позиций и присутствия легирующей примеси в нескольких валентных состояниях одновременно, неизвестно, в каком процентном соотношении примесные ионы располагаются в кристаллической решётке. Кроме того, неизвестно, какое количество примеси, относительно изначально добавленного при росте, в конечном результате встраивается в кристалл в целом и в структурные позиции в частности. Получение этой информации может стать темой для дальнейшего исследования описанных в данной работе кристаллов.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю Буркову Владимиру Ивановичу за помощь в подготовке данной работы. Автор благодарен Миллю Б.В. за предоставленные кристаллы, Центру коллективного пользования МФТИ и лично Батурину А.С. за возможность использования криооборудования. Особая благодарность моей семье за терпение и поддержку.

Список сокращений

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

LGS – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

LGG – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$

CGG – $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

LNG – $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$

LTG – $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$

SGG – $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

ПАВ – поверхностные акустические волны

ОАВ – объёмные акустические волны

КД – круговой дихроизм

КЭМС – коэффициент электромеханической связи

ТКЧ – температурный коэффициент частоты

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

КЧ – координационное число

YAG – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

PGGO – $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_{3,92}\text{Si}_{0,08}\text{O}_{14}$

LGS-Ti - $\text{La}_3\text{Ti}_{0,5}\text{Ga}_5\text{Si}_{0,5}\text{O}_{14}$

Список литературы

1. Maiman T. H. Stimulated optical radiation in ruby // Nature. 1960. V. 187. No. 4736. P. 493-494.
2. German K.R., Dürr U., Künzel W. Tunable single-frequency continuous-wave laser action in $\text{Co}^{2+}:\text{KZnF}_3$ // Optics letters. 1986. V. 11. No. 1. P. 12-14.
3. ОАО ФОМОС-материалс. Лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ /электронный источник/ URL: <http://www.newpiezo.com/ru/langasite.html>
4. Wood D.L., Remeika J.P. Optical absorption of tetrahedral Co^{3+} and Co^{2+} in garnets // The Journal of Chemical Physics. 1967. V. 46. No. 9. P. 3595-3602.
5. Basun S.A., Evans D.R., Bunning T.J., Guha S., Barnes J.O., Cook G., Meltzer R.S. Optical absorption spectroscopy of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in LiNbO_3 // Journal of applied physics. 2002. V. 92. No. 12. P. 7051-7055.
6. Reyher H.J., Hausfeld N., Pape M. A magnetic circular dichroism and optically detected magnetic resonance investigation of Fe^{2+} and Fe^{3+} centres in KTaO_3 // Journal of Physics: Condensed Matter. 2000. V. 12. No. 50. P. 10599-10610.
7. Aleksandrovskii A.S., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Krylov A.S., Temerov V.L. Optical spectra of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ crystals // Inorganic materials. 2002. V. 38. No. 10. P. 1032-1034.
8. Burkov V.I., Gudenko S.V., Alyabyeva L.N. Optical and EPR Spectroscopy of a $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Mn}$ Crystal // ЖЭТФ. 2014. V. 119. No. 4. P. 723-736.
9. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов, М:Наука, 1980, С. 304.

10. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А, Егорышева А.В. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства, ISBN 580120016-9, 2004, С. 312.
11. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов М.: изд-во Институт социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования, 2000, С. 294.
12. Palmer R.A., Chin-Lan Yang M. Single crystal circular and linear dichroism spectra and absolute configuration of $\text{M}(\text{en})_3(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Zn}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II})$ and $\text{Ru}(\text{II})$) // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 31. No. 3. P. 492-497.
13. Gailey K.D., Palmer R.A. Natural circular dichroism of $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ and $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in a chiral lattice. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 13. No. 2. P. 176-180.
14. Richardson F.S., Hilmes G. Theory of natural optical activity in crystalline $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Mol. Phys. 1975. V. 30. No. 1. P. 237-255.
15. McCaffery A.J., Mason S.F. The structure of (-)-trisoxalatocobalt(III) // Proc. Chem. Soc. 1962. P. 388-389.
16. Kuroda R., Saito Y. Solid-state CD spectra of tris(diamine)cobalt(III) complexes: decomposition into E and A_2 components // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. No. 2. P. 433-436.
17. Kato T., Ban T., Tsujikawa I. Optical activity of iron group selenate crystal. I. Experimental studies // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32. No. 1. P. 152-157.
18. Kato T. Optical activity of iron group selenate crystals. II. Theoretical analysis // J.Phys.Soc. Japan. 1972. V. 32. No. 1. P. 192-201.
19. Kato T., Tsujikawa I. Circular dichroism of Mn^{2+} ions in $\alpha\text{-Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SeO}_4$ crystal // Chem.Phys.Lett. 1974. V. 25. No. 3. P. 338-341.
20. Burkov V., and Lysenko O. Absorption and circular-dichroism spectra of $\text{LaBGeO}_5\text{-Cr}^{4+}$ single crystal. Optical Materials. 2010. V. 33. No. 1. P. 63-65.

21. Burkov V.I., Lysenko O.A., and Mill B.V. Absorption and Circular Dichroism Spectra of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Crystals Doped with Pr^{3+} , Ho^{3+} , and Er^{3+} Ions // Crystallography Reports. 2010. V. 55. No. 6. P. 983-989.
22. Alyabyeva L., Burkov V., Lysenko O., and Mill B. Absorption and circular-dichroism spectra of LaBGeO_5 crystal doped with Pr^{3+} and Ho^{3+} ions // Optical Materials. 2012. V. 34. No. 5. P. 803-806.
23. Алябьева Л.Н. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристалла $\text{LaBGeO}_5:\text{Nd}^{3+}$ // Труды МФТИ. 2013. Т. 5. № 3. P. 134-138.
24. Krut'ko V.A., Burkov V.I., Alyabeva L.N., Komova M.G., and Bandurkin G.A. Structure Effect on the Absorption and Circular Dichroism Spectra of $\text{Sm}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$ Crystals // Inorganic Materials. 2012. V. 48. No. 5. P. 507-511.
25. Burkov V.I., Alyabyeva L.N., Denisov Yu.V., Mill B.V. Optical Spectroscopy of a $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Co}^{2+}$ Crystal // Inorganic Materials. 2014. V. 50. No. 11. P. 1119-1124.
26. Alyabyeva L., Burkov V., and Mill B. Optical spectroscopy of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ disordered crystals doped with Fe^{3+} ions // Optical Materials. 2015. V. 43. P. 55-58.
27. Burkov V.I., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F. Optical and chiro-optical properties of crystals with sillenite structure // Crystallography Reports. 2001. V. 46. No. 2. P. 312-335.
28. Egorysheva A.V. Atomic structure of doped sillenites // Inorganic Materials. 2009. V. 45. No. 10. P. 1175-1182.
29. Ezawa Motohiko. Spin-valley optical selection rule and strong circular dichroism in silicene // Physical Review B. 2012. V. 86. No. 16. P. 161407(1-4).
30. Kay D., Lehr D., Helgert Ch., Tünnermann A., Kley E.B. Circular Dichroism from Chiral Nanomaterial Fabricated by On-Edge Lithography // Advanced Materials. 2012. V. 24. No. 44. P. OP321-OP325.

31. Konstantinova A.F., Filippov V.V., Palto S.P., Evdishchenko E.A., Imangazieva K.B., Orekhova V.P. Investigation of the optical properties of $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ crystals with allowance for absorption // *Crystallography Reports*. 2007. V. 52. No. 6. P. 1079-1087.
32. Harada T., Sato T., and Kuroda R. Intrinsic birefringence of a chiral sodium chlorate crystal: Is cubic crystal truly optically neutral? // *Chemical physics letters*. 2005. V. 413. No. 4. P. 445-449.
33. Sánchez-Castillo A., Román-Velázquez C.E., Noguez C. Optical circular dichroism of single-wall carbon nanotubes // *Physical Review B*. 2006. V. 73. No. 4. P. 045401(1-7).
34. Decker M., Klein M.W., Wegener M., Linden S. Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials // *Optics letters*. 2007 V. 32. No. 7. P. 856-858.
35. Бурков В.И., Константинова А.Ф., Милль Б.В., Веремейчик Т.Ф., Пырков Ю.Н., Орехова В.П., Федотов Е.В. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов семейства лангасита, активированных ионами хрома // *Кристаллография*. 2009. Т. 54. N 4. С. 652-657.
36. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. – М.: Наука, 1986. С. 272.
37. Юнин В.В. $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ семейства лангасита / Юнин В.В. [и др.] // *Вестник Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского*. 2004. No. 1. С. 75–80.
38. Dudka A.P. Accurate crystal-structure refinement of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ at 295 and 100 K and analysis of the disorder in the atomic positions // *Crystallography Reports*. 2013. V. 58. No. 4. P. 594-603.
39. Дудка А.П. Рентгеноструктурное исследование кристалла $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ при 295 и 90 К и структурная основа хиральности / Дудка А.П., Милль Б.В. // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 5. С. 759-768.

40. Андреев И.А. Монокристаллы семейства лангасита – необычное сочетания свойств для применений в акустоэлектронике // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 6. С. 80-86.
41. Андреев И.А., Дубовик М.Ф. Новый пьезоэлектрик лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ —материал с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 8. С. 487-491.
42. Андреев И.А., Дубовик М.Ф. Пьезоэлектрический контурно-сдвиговой элемент//Авторское свидетельство № 1230317, 1985.
43. Uda S., Wang S.Q., Konishi N., Inaba H., Harada J. Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237-239. P. 707-713.
44. Jen S., Teng B., Chou M., Chai B.H., Lee T.T., Gwo J. Experimental investigation of BAW device potentials of singly rotated Y-cut ordered Langasite-structure crystals // Proc. IEEE Freq. Control Symp. 2002. P. 307-310.
45. Zhang H., Sigh N.B., Berghmans A., Adam J.D., Tidrow S., Fazi C. Liquid phase epitaxy growth of langasite film for resonators // J. Cryst. Growth. 2002. V. 234. P. 660-665.
46. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / пер. с англ. Под ред. Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1970. С. 451.
47. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. учеб. пособие в 10 т. под ред. Л.П. Питаевского Т. 7 Теория упругости 5-е изд., стер. М.:Физматлит, 2003. С. 264.
48. Веллюз Л., Легран М., Грожан М. Оптический круговой дихроизм. Принципы измерения, применение / пер. с англ. В.М. Лобачёва. – М.:Мир, 1967. С. 318.
49. Belokoneva E.L., Simonov M.A., Butashin A.V., Mill B.V., Belov N.V. Crystal structure of calcium gallogermanate $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ =

$\text{Ca}_3\text{Ge}[(\text{Ga}_2\text{Ge})\text{Ge}_2\text{O}_{14}]$ and its analog $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} = \text{Ba}_3\text{Fe}[(\text{FeGe}_2)\text{Ge}_2\text{O}_{14}]$ // Soviet Physics Doklady. 1980. V. 25. P. 954.

50. Belokoneva E.L., Belov N.V. Crystal structure of the synthetic gallium germanium gehlenite $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7 = \text{Ca}_2\text{Ga}(\text{GaGe})\text{O}_7$ and comparison with the structure of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} = \text{Ca}_3\text{Ge}[(\text{Ga}_2\text{Ge})\text{Ge}_2\text{O}_{14}]$ // Soviet Physics Doklady. 1981. V. 26. P. 931.

51. Burkov V.I., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F., Mar'in A.A., and Fedotov E.V. Circular dichroism spectra of synthetic amethyst crystals // Crystallography Reports. 2005. V. 50. No. 3. P. 461-464.

52. Atanasov M., Adamsky H., Reinen D. Ligand field analysis of Mn^{5+} in tetra-oxo coordination // Chemical physics. 1996. V. 202. I. 1. P. 155-165.

53. Petričević V., Gayen S.K., Alfano R.R., Yamagishi K., Anzai H., and Yamaguchi Y. Laser action in chromium-doped forsterite // Applied physics letters. 1988. V. 52. No. 13. P. 1040-1042.

54. Merkle L.D., Pinto A., Verdún H.R., and McIntosh B. Laser action from Mn^{5+} in $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ // Applied physics letters. 1992. V. 61. No. 20. P. 2386-2388.

55. Tanabe Y., and Sugano S. On the absorption spectra of complex ions I. // Journal of the Physical Society of Japan. 1954. V. 9. No. 5. P. 753-766.

56. Sorokin E., Naumov S., and Sorokina I.T. Ultrabroadband infrared solid-state lasers // Selected Topics in IEEE Journal of Quantum Electronics. 2005. V. 11. No. 3. P. 690-712.

57. Mirov S.B., Fedorov V.V., Moskalev I.S., and Martyshkin D.V. Recent progress in transition-metal-doped II–VI mid-IR lasers // Selected Topics in IEEE Journal of Quantum Electronics. 2007. V. 13. No. 3. P. 810-822.

58. Fedorov V.V., Mirov S.B., Gallian A., Badikov D.V., Frolov M.P., Korostelin Y.V., Kozlovsky, V.I. Landman A.I., Podmar'kov Y.P., Akimov V.A., Voronov A.A. 1. 3.77-5.05- μm tunable solid-state lasers based on Fe^{2+} -doped ZnSe

crystals operating at low and room temperatures // IEEE Journal of Quantum Electronics. 2006. V. 42. No. 9. P. 907-917.

59. Moulton P.F. An investigation of the Co:MgF₂-laser system // IEEE J. Quantum Electron. 1985. V. QE-21. P. 1582–1595.

60. Johnson L.F., Johnson A.M., Guggenheim H.J., and Bahnck D. Phonon-terminated laser emission from Ni²⁺ ions in KMgF₃ // Optics letters. 1983. V. 8. No. 7. P. 371-373.

61. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy (second edition) Elsevier Science Publishers B.V., 1984. P. 295.

62. Noginov M.A., Loutts G.D. Spectroscopic studies of Mn⁴⁺ ions in yttrium orthoaluminate // J.Opt.Soc.Am.B. 1999. V. 16. №. 1. P. 3-10.

63. Loutts G.B., Warren M., Taylor L., Rakhimov R.R., Ries H.R., Miller G. III, Noginov M.A., Curley M., Noginova N., Kukhtarev N., Caulfield H.J., and Venkateswarlu P. Manganese-doped yttrium orthoaluminate: A potential material for holographic recording and data storage // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 7. P. 3706-3709.

64. Modine F.A., Sonder E., and Weeks R.A. Determination of the Fe²⁺ and Fe³⁺ concentration in MgO // Journal of Applied Physics. 1977. V. 48. No. 8. P. 3514-3518.

65. Burkov V.I., Perederei E.P., Fedotov E.V., Mill B.V., Pisarevskii Yu.V. Circular dichroism spectra of langasite family crystals in the range of electronic transitions of structure defects // Crystallography reports. 2008. V. 53. No. 5. P. 843-846.

66. Futami Y., Yanagida T., Fujimoto Y., Jary V., Pejchal J., Yokota Y., Kikuchi M., Nikl M., Yoshikawa A. Photoluminescence and scintillation of LGS (La₃Ga₅SiO₁₄), LNGA (La₃Nb_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O₁₄) and LTGA (La₃Ta_{0.5}Ga_{5.3}Al_{0.2}O₁₄) single crystals // Optical Materials. 2012. V. 34. No. 9. P. 1513-1516.

67. Kaminskii A.A., Sarkisov S.E., Mill B.V., Khodzhabagyan G.G. Generation of stimulated emission of Nd^{3+} ions in a trigonal acentric $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystal // Soviet Physics Doklady. 1982. V. 27. P. 403.
68. Kaminskii A.A., Belokoneva E.L., Mill B.V., Pisarevskii Yu.V., Sarkisov S.E., Silvestrova I.M., Butashin A.V., Khodzhabagyan G.G. Pure and Nd^{3+} -doped $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ and $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ single crystals, their structure, optical, spectral luminescence, electromechanical properties, and stimulated emission. // Physica Status Solidi (a). 1984. V. 86. No. 1. P. 345-362.
69. Kaminskii A.A., Khodzhabagyan C.G., Pastukhova T.Y., Belokoneva E.L., Mill B.V., Sarkisov S.E. Crystal structure and stimulated emission of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}\text{-Nd}^{3+}$ // Inorg. Mater. 1984. V. 20. No. 12. P. 1793-1796.
70. Kaminskii A.A., Kurbanov K., Markosyan A.A., Mill B.V., Sarkisov S.E. Luminescence-absorption properties and low-threshold stimulated emission of Nd^{3+} ions in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ // Inorg. Mater. 1985. V. 21. No. 11. P. 1722-1726.
71. Kaminskii A.A., Butashin A.V., Demidovich A.A., Koptev V.G., Mill B.V., Shkadarevich A.P. Broad-Band tunable stimulated emission from octahedral Cr^{3+} ions in new acentric crystals with Ca-gallogermanate structure // Physica status solidi (a). 1989. V. 112. P. 197-206.
72. Kaminskii A.A., Sarkisov S.E., Mill B.V., Khodzhabagian G.G. Generation of stimulated Nd^{3+} ion radiation in $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ trigonal acentric crystals // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1982. V. 264. No. 1. P. 93-95.
73. Kaminskii A. A., Sarkisov S.E., Mill B.V., and Khodzhabagyan G.G. New inorganic material with a high-concentration of Nd^{3+} ions for obtaining stimulated emission at the ${}^4\text{F}_{3/2}\text{-}{}^4\text{I}_{11/2}$ and ${}^4\text{F}_{3/2}\text{-}{}^4\text{I}_{13/2}$ transitions // Inorganic materials. 1982. V. 18. No. 8. P. 1189-1191.
74. Kaminskii A.A., Mill B.V., Belokoneva E.L., and Khodzhabagyan G.G. Growth and crystal-structure of a new inorganic lasing material $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}\text{-Nd}^{3+}$ // Inorganic materials. 1983. V. 19. No. 10. P. 1559-1561.

75. Kaminskii A.A., Mill B.V., Khodzhabagyan G.G., Konstantinova A.F., Okorochkov A.I., and Silvestrova I.M. Investigation of trigonal $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystals. I. Growth and optical Properties // *Physica status solidi (a)*. 1983. V. 80. No. 1. P. 387-398.
76. Kaminskii A.A., Silvestrova I.M., Sarkisov S.E., and Denisenko G.A. Investigation of trigonal $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystals. II. Spectral laser and electromechanical properties // *Physica status solidi (a)*. 1983. V. 80. No. 2. P. 607-620.
77. Xu J., Deng P., Zhang Q., Gan F. Optical absorption spectra of Cr^{3+} and Cr^{4+} in $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ garnet crystals // *Chin.Phys.Lett.* 1995. V. 12. No. 7. P. 424-427.
78. Kaminskii A.A. Today and tomorrow of laser-crystal physics // *Physica status solidi (a)*. 1995. V. 148. No. 9. P. 9-79.
79. Kaminskii A.A., Shkadarevich A.P., Mill B.V., Koptev V.G., A.V. Butashin A.V., and Demidovich A.A. Tunable stimulated-emission of Cr^{3+} ions and generation frequency self-multiplication effect in acentric crystals of Gallogermanate structure // *Inorganic Materials*. 1988. V. 24. No. 4. P. 579-581.
80. Butashin, A.V., Li L.E., Konstantinova A.F., and Gudim I.A. Optics and spectroscopy of a $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}:\text{Nd}^{3+}$ crystal, a new representative of the langasite family // *Crystallography Reports*. 2004. V. 49. No. 3. P. 459-462.
81. В.И. Бурков, А.В. Буташи́н, Е.В. Федотов, А.Ф. Константи́нова, И.А. Гудим. Круговой дихроизм некоторых кристаллов семейства лангаситов, легированных неодимом // *Кристаллография*. 2005. Т. 50. № 6. С. 1021-1028.
82. Wu A., Pan Sh., Xu J., Shen H., Saito N., Ogawa T., and Wada S. Spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ crystal // *Optics communications*. 2007. V. 277. No. 2. P. 385-389.
83. Voda M., Garcia Sole J., Jaque F., Vergara I., Kaminskii A., Mill B., and Butashin A. Fano antiresonances in the optical-absorption spectra of Cr^{3+} -doped

$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystals // *Physical Review B*. 1994. V. 49. No. 6. P. 3755-3759.

84. Casalboni, M., Luci A., Grassano U.M., Mill B.V., and Kaminskii A.A. Optical spectroscopy of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ crystals // *Physical Review B*. 1994. V. 49. No. 6. P. 3781-3790.

85. Macfarlane P.I., Han T.P.J., Henderson B., and Kaminskii A.A. Cr^{3+} luminescence in calcium and strontium gallogermanate // *Optical Materials*. 1994. V. 3. No. 1. P. 15-24.

86. Yan W., Liu F., Lu Y.Y., Wang X.J., Yin M., and Pan Zh. Near infrared long-persistent phosphorescence in $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor // *Optics express*. 2010. V. 18. No. 19. P. 20215-20221.

87. Yamaga, M., Henderson B., and O'Donnell K.P. Tunnelling between excited $^4\text{T}_2$ and ^2E states of Cr^{3+} ions with small energy separation-the case of GSGG // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989. V. 1. No. 46. P. 9175-9182.

88. Алябьева Л.Н., Бурков В.И., Котов В.А. Люминесценция кристаллов с разупорядоченной структурой // *Радиотехника и электроника*. Принято в печать.

89. Henry M.O., Larkin J.P., Imbusch G.F. Luminescence from chromium doped yttrium aluminium garnet // *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: mathematical and physical sciences*. 1975. V. 75. P. 97-106.

90. Alyea E.C., Basi J.S., Bradley D.C., and Chisholm M.H. Covalent compounds of quadrivalent transition metals. Part II. Chromium (IV) tertiary alkoxides and triethylsilyloxy // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. 1971. P. 772-776.

91. Bochmann M., Wilkinson G., Brent G. Young, Hursthouse M.B., and Abdul Malik K.M. Synthesis and properties of bis(t-butyl)methoxides of chromium (III, IV), manganese (II), iron (III), cobalt (II), and copper (I). The crystal and molecular structures of lithium tetrakis[bis(t-butyl)methoxo] chromate(III)–

tetrahydrofuran(1/1), tetrakis[bis(t-butyl)methoxo] chromium (IV), and lithium tetrakis[bis(t-butyl)methoxo]ferrate(III)–bis(t-butyl)-methanol(1/1) // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1980. V. 10. P. 1863-1871.

92. Reinen D., Kesper U., Atanasov M., and Roos J. Cr⁴⁺ in tetrahedral coordination of oxidic solids: a spectroscopic and structural investigation // Inorganic Chemistry. 1995. V. 34. No. 1. P. 184-192.

93. M.F. Hazenkamp, H.U. Güdel, M. Atanasov, U. Kesper, and D. Reinen. Optical spectroscopy of Cr⁴⁺-doped Ca₂GeO₄ and Mg₂SiO₄ // Physical Review B. 1996. V. 53. No. 5. P. 2367-2377.

94. Jia W., Liu H., Jaffe S., Yen W.M., and Denker B. Spectroscopy of Cr³⁺ and Cr⁴⁺ ions in forsterite // Physical Review B. 1991. V. 43. No. 7. P. 5234-5242.

95. Andrauskas D.M., Kennedy C. Tetravalent chromium solid-state passive Q-switch for Nd:YAG laser systems // OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers. 1991. V. 10. P. 393-397.

96. . Miller I.J., Alcock A.J., Bernard J.E. Experimental investigation of Cr⁴⁺ in YAG as a passive Q-switch // Advanced Solid State Lasers. Optical Society of America. 1992. P. 322-325.

97. Yankov P. Cr⁴⁺:YAG Q-switching of Nd:host laser oscillators // Journal of Physics D: Applied Physics. 1994. V. 27. No. 6. P. 1118-1120.

98. Klimov I.V., Nikol'skii M.Yu., Tsvetkov V.B., Shcherbakov I.A. Passive Q-switching of pulsed Nd³⁺ lasers using YSGG:Cr⁴⁺ crystal switches exhibiting phototropic properties // Quantum Electronics. 1992. V. 22. No. 7. P. 603-605.

99. Lipavsky B., Kalisky Y., Burshtein Z., Shimony Y., and Rotman S. Some optical properties of Cr⁴⁺-doped crystals // Optical Materials. 1999. V. 13. No. 1. P. 117-127.

100. Shimony Y., Kalisky Y., Chai B.T.H. Quantitative studies of Cr⁴⁺:YAG as a saturable absorber for Nd:YAG laser // Optical Materials. 1995. V. 4. No. 4. P. 547-551.

101. Shimony Y., Burstein Z., Kalisky Y. Cr⁴⁺:YAG as passive Q-switch and Brewster plate in a pulsed Nd:YAG laser // IEEE J. Quantum Electron. 1995. V. 31. I. 10. P. 1738-1741.
102. Okhrimchuk A.G. and Shestakov A.V. Performance of YAG:Cr⁴⁺ laser crystal // Optical Materials. 1994. V. 3. I. 1. P. 1-13.
103. Kück S., Petermann K., Pohlmann U., Huber G. Near-infrared emission of Cr⁴⁺-doped garnets: Lifetimes, quantum efficiencies, and emission cross sections // Phys. Rev.B. 1995. V. 51. No. 24. P. 17323-17331.
104. Cr⁴⁺:YAG – Passive Q-Switch NORTHROP GRUMMAN / электронный ресурс / URL: http://www.northropgrumman.com/BusinessVentures/SYNOPTICS/Products/SpecialtyCrystals/Documents/pageDocs/Cr4_data.pdf.
105. Alcock J. The Cr⁴⁺:YAG Laser at 25 Years: A Review of the Promise, Progress, and Limitations of this Broad Gain Bandwidth 1.5 μm Laser Medium // IEEE Photonics Society Newsletter. 2013. V. 27. No. 3. P. 14-17.
106. Shkadarevich A.P. Recent advances in tunable solid state lasers // OSA Proceedings on Tunable Solid State Lasers. 1989. V. 5. P. 60-65.
107. Zverev G.M., Shestakov A.V. Tunable near-infrared oxide crystal lasers // Advanced Solid State Lasers. Proc. Optical Society of America. 1989. P. 65-70.
108. Koetke J., Kuck S., Petermann K., Huber G., Cerullo G., Danailov M., Magni V., Qian L.F., and Svelto O. Quasi-continuous wave laser operation of Cr⁴⁺-doped Y₂SiO₅ at room temperature // Optics communications. 1993. V. 101. No. 3. P. 195-198.
109. Kück S., Petermann K., Pohlmann U., Schönhoff U., and Huber G. Tunable room-temperature laser action of Cr⁴⁺-doped Y₃Sc_xAl_{5-x}O₁₂ // Applied Physics B. 1994. V. 58. No. 2. P. 153-156.
110. Petričević V., Gayen S.K., Alfano R.R. Laser action in chromium-activated forsterite for near-infrared excitation: Is Cr⁴⁺ the lasing ion? // Applied physics letters. 1988. V. 53. No. 26. P. 2590-2592.

111. Seas A., Petričević V., and Alfano R.R. Generation of sub-100-fs pulses from a cw mode-locked chromium-doped forsterite laser // *Optics letters*. 1992. V. 17. No. 13. P. 937-939.
112. Petricevic V., Gayen S.K., Alfano R.R., Yamagishi K., and Moriya K. Room temperature vibronic laser action in $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ // *Lasers' 87; Proceedings of the Tenth International Conference on Lasers and Applications*. 1988. V. 1. P. 423-425.
113. Demos S.G., Petricević V., and Alfano R.R. Up-converted luminescence and excited-state excitation spectroscopy of Cr^{4+} ions in forsterite // *Physical Review B*. 1995. V. 52. No. 3. P. 1544-1548.
114. Yamaga M., Henderson B., O'Donnell K.P., Trager Cowan C., Marshall A. Temperature Dependence of the Lifetime of Cr^{3+} Luminescence in Garnet Crystals I // *Appl. Phys. B*. 1990. V. 50. № 5. P. 425–431.
115. Yamaga M., Henderson B., O'Donnell K.P. Line shape of the Cr^{3+} luminescence in garnet crystals // *Phys. Rev.B*. 1992. V. 46. No. 6. P. 3273-3282.
116. Struve B., Huber G., Laptev V.V., Shcherbakov I.A., and Zharikov E.V. Tunable room-temperature cw laser action in $\text{Cr}^{3+}:\text{GdScGa}$ -garnet // *Applied Physics B*. 1983. V. 30. No. 3. P. 117-120.
117. Struve B., Huber G. The effect of the crystal field strength on the optical spectra of Cr^{3+} in gallium garnet laser crystals // *Appl. Phys.B*. 1985. V. 36. P. 195-201.
118. Henderson B., Imbusch G.F. *Optical spectroscopy of Inorganic solids / Series: Monographs on the Physics and Chemistry of Materials (Book 44) / Oxford: Clarendon Press, 1989. P. 672.*
119. Nosenko A.E., Leshchuk R.Ye., Padlyak B.V. Optical and EPR spectroscopy of impurity manganese ions in disordered $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ single crystals // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1995. V. 135. P. 55-60.

120. Ando K. Optical study of Mn^{2+} intraionic transitions in zinc-blende MnTe // *Phys.Rev.B.* 1993-I. V. 47. No. 15. P. 9350-9353.
121. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. P. 751-767.
122. Borromei R., Oleari L., Day P. Electronic spectrum of the manganate(V) ion in different host lattices // *J.Chem.Soc.: Faraday Trans. 2.* 1981. V. 77. P. 1563-1578.
123. Capobianco J.A., Cormier G., Moncorgé R., Manaa H., and Bettinelli M. Gain measurements of Mn^{5+} ($3d^2$) doped $Sr_5(PO_4)_3Cl$ and Ca_2PO_4Cl // *Applied physics letters.* 1992. V. 60. P. 163-174.
124. Merkle L.D., Verdun H.R., McIntosh B. Spectroscopy of laser operation in Mn^{5+} -doped vanadates // *OSA proceedings on Advanced Solid-State Lasers.* 1993. V. 15. P. 310-314.
125. Verdun H.R. Absorption and Emission Properties of New Laser-Active center in Mn^{5+} in Several Crystalline Host // *OSA proceedings on Advanced Solid-State Lasers.* 1993. V. 15. P. 315-319.
126. Oetliker U., Herren M., Gudel H., Kesper U., Albrecht Ch., Reinen D. Luminescence properties of Mn^{5+} in a variety of host lattices // *J.Chem. Phys.* 1994. V. 100. №. 12. P. 8656-8665.
127. McClure D.S. Optical Spectra of Transition Metal Ions in Corundum // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. P. 2757-2779.
128. Kück S., Hartung S., Hurling S., Petermann K., Huber G. Optical transitions in Mn^{3+} -doped garnets // *Phys.Rev.B.* 1998. V. 57. № 4. P 2203-2216.
129. Gescywind S., Kisliuk P., Klein M.P., Remeika J.P., Wood D.L. Sharp-line fluorescence, electron paramagnetic resonance, and thermoluminescence of Mn^{4+} in $\alpha-Al_2O_3$ // *Phys.Rev.* 1962. V. 126. № 5. P. 1684-1686.

130. Riseberg L.A., Weber M.J. Spectrum and anomalous temperature dependence of the ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ emission of $Y_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$ // Solid State Communications. 1971. V. 9. I. 11. P. 791-794.
131. Suchocki A., Allen J.D., Powell R.C., Loiacono G.M. Spectroscopy and four-wave mixing in $Li_4Ge_5O_{12}:Mn^{4+}$ crystals // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 13. P. 6729-6733.
132. Brenier A., Suchocki A., Pedrini S., Boulon G., Madej C. Spectroscopy of Mn^{4+} -doped Ca-substituted gadolinium gallium garnet // Phys.Rev.B. 1992. V. 46. № 6. P. 3219-3227
133. Schellman J.A. Circular dichroism and optical rotation // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 3. P. 323-331.
134. Geller S. Crystal chemistry of the garnets // Z. Krist. 1967. V. 125. P. 1-47.
135. Blasse G. Crystal chemistry and some magnetic properties of mixed metal oxides with spinel structures. : Doctoral dissertation, University of Leiden. 1964.
136. Deren P.J., Streck W., Oetliker U., Gudel H.U. Spectroscopic Properties of Co^{2+} Ions in $MgAl_2O_4$ // Phys. status solidi (b). 1994. V. 182. № 1. P. 241-251.
137. Orera V.M., Merino R., Cases R., Alcalá R. Luminescence of tetrahedrally coordinated Co^{2+} in zirconia // J.Phys. Condens. Matter. 1993. V. 5. № 22. P. 3717–3726.
138. Donegan J.F., Glynn T.J., Imbusch G.F. FLN Study of $LiGa_5O_8$ // J. Luminescence. 1990. V. 23. № 1. P. 23–25.
139. Donegan J.F., Anderson F.G., Bergin F.J., Glynn T.J., Imbusch G.F. Optical and magnetic–circular–dichroism–optically–detected–magnetic–resonance study of the Co^{2+} ion in $LiGa_5O_8$ // Phys. Rev. B. 1992(II). V. 45. № 2. P. 563-573.
140. Ferguson J., Wood D.L., Knox K. Crystal-Field Spectra of d^3 , d^7 Ions II. $KCoF_3$, $CoCl_2$, $CoBr_2$, and $CoWO_4$ // J. Chem.Phys. 1963. V. 39. № 4. P. 881–889.

141. Johnson L.F., Dietz R.E., Guggenheim H.J. Spontaneous and Stimulated Emission from Co^{2+} ions in MgF_2 and ZnF_2 // *Appl. Phys. Letters*. 1964. V. 5. № 2. С. 21–22.
142. Weakliem H.A. Optical Spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in Tetrahedral Sites in Crystals // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. № 4. P. 2117–2139.
143. Koidl P. Optical absorption of Co^{2+} in ZnO // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 15. № 5. P. 2493–2499.
144. Милль Б.В. Синтез дугганита $\text{Pb}_3\text{TeZn}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$ и его аналогов // *ЖНХ*. 2009. Т. 54. № 8. С. 1270–1274.
145. Pappalardo R., Dietz R.E. Absorption Spectra of Transition Ions in CdS Crystals // *Phys. Rev.* 1961. V. 123. № 4. P. 1188–1203.
146. Pappalardo R., Wood D.L., Linares R.C. jr. Optical Absorption Study of Co-Doped Oxide Systems II // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 35. № 6. P. 2041-2058.
147. Ferguson J. Crystal-Field Spectra of $d^{3,7}$ Ions. I. Electronic Absorption Spectrum of CoCl_4^- in Three Crystalline Environments // *J.Chem.Phys.* 1963. V. 39. № 1. P. 116–128.
148. Ferguson J., Wood D.L., Van Uitert L.G. Crystal Field Spectra of $d^{3,7}$ Ions. V. Tetrahedral Co^{2+} in ZnAl_2O_4 Spinel // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. № 7. P. 2904–2910.
149. Pott G.T., McNicol B.D. ZeroPhonon transition and fine structure in the phosphorescence of Fe^{3+} ions in ordered and disordered LiAl_5O_8 // *Chem.Phys.* 1972. V. 56. P. 5246-5254.
150. Melamed N.T., Neto J.M., Abritta T., de Souza Barros F. A comparison of the luminescence of $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}$ and $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Fe}$ —II. Fe^{3+} in octahedral sites // *J.Lumin.* 1981. V. 24/25. P. 249-252.
151. Wickersheim K.A., Lefever R.A. Absorption spectra of ferric ironcontaining oxides // *Chem.Phys.* 1962. V. 36. P. 844-850.

152. Wood D.L., Remeika J.P. Effect of impurities on the optical properties of yttrium iron garnet // *J.Appl.Phys.* 1967. V. 38. P. 1038-1045.
153. Walker G., Glynn T.J. Infra-red luminescence of iron-doped synthetic forsterite // *J.Lumin.* 1992. V. 54. P. 131-137.
154. Vala M.T. jr., McCarthy P.J. Tetrahedral transition metal complex spectra: the tetrachloroferrate (III) anion // *Spectrochim. Acta.* 1970. V. 26A. P. 2183-2195.
155. Xu X.S., Brinzari T.V., Lee S., Chu Y.H., Martin L.W., Kumar A., McGill S., Rai R.C., Ramesh R., Gopalan V., Cheong S.W., and Musfeldt J.L. Optical properties and magnetochromism in multiferroic BiFeO_3 // *Phys.Rev.B.* 2009. V. 79. P. 134425-4.
156. Sanamyan T., Dubinskii M., Trivedi S. Fluorescence properties of Fe^{2+} and Co^{2+} doped hosts of CdMnTe compositions as potential mid-infrared laser materials // Army research laboratory, Adelphi, MD. 2011. 20783-1197, ARL-TR-5770.
157. Misra M.G., Kripal R. EPR, optical absorption and superposition model studies of Fe^{3+} -doped cesium chloride single crystals: a case of substitutional as well as interstitial sites // *Mol. Phys.* 2012. V. 110. I. 24. P. 3001-3013.
158. Kripal R., Pandey Sh.D., Misra M.G. EPR, optical absorption and superposition model studies of Fe^{3+} -doped diammonium hexaaqua magnesium sulfate: a case of hyperfine structure // *Appl. Magn. Reson.* 2013. V. 44. P. 1295-1310.
159. Pathak N., Gupta S.K., Sanyal K., Kumar M., Kadam R.M. and Natarajan V. Photoluminescence and EPR studies on Fe^{3+} doped ZnAl_2O_4 : An evidence for local site swapping of Fe^{3+} and formation of Inverse and Normal phase // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 9313-9323.
160. Melamed N.T. de Souza Barros F., Viccaro P.J., Artman J.O. Optical properties of Fe^{3+} in ordered and disordered LiAl_5O_8 // *Phys.Rev.B.* 1972. V. 5. I. 9. P. 3377-3387.

161. White W.B., Matsumura M., Linnehan D.G., Furukawa T., Chandrasekhar B.K. Absorption and luminescence of Fe^{3+} in single-crystal orthoclase // Am. Mineral. 1986. V. 71. P. 1415-1419.
162. Heitz R., Hoffmann A., Broser I. Fe^{3+} center in ZnO // Phys.Rev.B. 1992. V. 4. I. 6. P. 8977-8988.
163. Manning P.G. Optical absorption spectra of Fe^{3+} in tetrahedral and octahedral sites in natural garnets, Can. Mineral. 1972. V. 11. P. 826-839.
164. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of transition metal ions in crystals. New York: Academic Press, 1970. P. 925.
165. Krebs J.J., Maisch W.G. Exchange effects in the optical-absorption spectrum of Fe^{3+} in Al_2O_3 // Phys .Rev. B. 1971. V. 4. I. 3. P. 757-769.
166. Гуденко С.В., личные беседы.