

На правах рукописи



Строганова Елена Валерьевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ, СИНТЕЗ И ВЫРАЩИВАНИЕ
ОПТИЧЕСКИХ ГРАДИЕНТНО-АКТИВИРОВАННЫХ
КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА ЛИТИЯ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Краснодар – 2017

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» на кафедре оптоэлектроники физико-технического факультета

Научный консультант Яковенко Николай Андреевич,
заслуженный изобретатель РФ,
д-р техн. наук, профессор,
действительный член Академии
инженерных наук им. А. М. Прохорова

Официальные оппоненты Шандаров Станислав Михайлович,
доктор физико-математических наук,
профессор, Томский государственный
университет управления и радиоэлектроники,
профессор кафедры электронных приборов

Хомченко Александр Васильевич,
доктор физико-математических наук, доцент,
Белорусско-Российский университет, профессор
кафедры физики

Чеботарев Сергей Николаевич,
доктор физико-математических наук,
Южно-Российский государственный политехни-
ческий университет (НПИ) им. М.И. Платова,
заведующий кафедрой физики и электроники

Ведущая организация Федеральное государственное автономное обра-
зовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский национальный исследова-
тельский университет информационных техноло-
гий, механики и оптики»

Защита состоится 22 ноября 2017 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссер-
тационного совета Д 212.101.07 Кубанского государственного университета по
адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государствен-
ного университета на сайте www.kubsu.ru

Автореферат разослан _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.101.07
докт. физ.-мат. наук



М.В. Зарецкая

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Развитие сверхбыстродействующих инфокоммуникационных технологий и средств связи, процессы миниатюризации элементов интегрально-оптических систем определяют требования к разработкам высокоэффективных, многофункциональных компонентов фотоники и оптоэлектроники. Одним из перспективных материалов для разработки компонентной базы фотоники является сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития [1–4]. Уровень эффективности и функциональности фотонных и оптоэлектронных устройств на базе ниобата лития зависит от степени совершенства структуры кристалла, однако многие физико-технологические задачи получения таких кристаллов ниобата лития остаются не решенными [15–20].

Совершенствование телекоммуникационных систем связано с расширением спектрального диапазона работы фотонных устройств. Базовым решением в этом направлении выступают разработки оптических элементов на основе нелинейных кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами (Yb, Er, Tm, Ho) [5–9]. Такие компоненты одновременно сочетают в себе лазерные и нелинейные свойства, а также возможность миниатюризировать фотонные устройства без потерь функциональных возможностей [10–14]. Перспективность направления разработки многофункциональных фотонных элементов и устройств на основе ниобата лития, легированного ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , определяется не только развитием волоконно-оптических линий связи, но и атмосферных оптических линий связи, работающих на длинах волн в окнах прозрачности атмосферы (1,4–1,6 мкм и 3–5 мкм). Для получения эффективных фотонных устройств монокристаллы ниобата лития должны обладать заданными свойствами: иметь повышенную лучевую стойкость [21–24], быть легированными оптимальными концентрациями примесных центров и демонстрировать эффективные излучательные характеристики в заданном спектральном диапазоне. В связи с тем, что традиционный способ легирования основан на однородном распределении примеси в объеме монокристалла, определение оптимальной концентрации оптических центров для эффективных параметров фотонных устройств является нетривиальной задачей, связанной с выращиванием концентрационных серий легированных кристаллов. Таким образом, исследования влияния нефоторефрактивных и оптических примесей на формирование дефектной структуры монокристаллов ниобата лития, поиск перспективных оптических материалов на основе ниобата лития, обладающих дополнительными свойствами, расширяющими его функциональные возможности, являются **актуальными**.

Цель работы – проведение комплексных физико-технологических исследований, включающих: разработку нового способа синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития; разработку методов теоретического и экспериментального исследования спектрально-люминесцентных и генерационных свойств оптических элементов; установле-

ние закономерностей влияния концентрационных профилей примесных центров на дефектную структуру и люминесцентные параметры градиентно-активированных оптических кристаллов ниобата лития.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать физико-технологические основы нового способа синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрационных профилей примесных центров с заданной функциональной зависимостью. Получить лабораторные образцы градиентно-активированных кристаллов, легированных различными ионами переходных (Cr^{3+} , Mg^{2+}) и редкоземельных (Yb^{3+} , Er^{3+}) металлов, с помощью разработанного нового способа.

2. Разработать модифицированные методы исследования оптических свойств градиентно-активированных кристаллов:

2.1. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$ с двойным легированием ионами нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} и ионами Cr^{3+} , концентрации которых изменяются в соответствии с заданными распределениями относительно координат кристалла (концентрационные профили);

2.2. $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ с одним и/или двойным концентрационным профилем редкоземельных ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} .

3. Установить закономерности влияния нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} на формирование дефектной структуры в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} (от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.%) и концентрационными профилями ионов Cr^{3+} (постоянной концентрации 0,05 ат.% и от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%) соответственно.

4. Выявить законы и условия влияния ионов Mg^{2+} на спектрально-кинетические свойства доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} (от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.%) и концентрационными профилями ионов Cr^{3+} (постоянной концентрации 0,05 ат.% и от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%) соответственно.

5. Определить степень влияния концентрационных профилей оптических центров редкоземельных элементов (ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+}) на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.

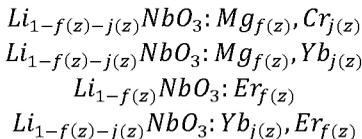
6. Разработать физико-математическую модель динамики населенностей уровней в системе донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ с учетом всех основных релаксационных каналов ионов-акцепторов Er^{3+} .

7. Разработать комплекс программных средств определения спектрально-кинетических параметров оптических центров с сильным пересечением спектральных полос люминесценции для градиентно-активированных оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$; пространственно-временных характеристик люми-

несценции, распределения тепловых полей и расчета генерационных параметров для градиентно-активированных оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физически обоснован технологический способ синтеза и выращивания монокристаллов с заданным контролируемым распределением примеси (концентрационные профили) вдоль оси роста кристалла, позволивший получить градиентно-активированные образцы с заданными распределениями примесей вдоль оси роста кристалла:



где:

– ионы магния в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ имеют предельные концентрации: а) от 3 ат.% до 0,5 ат.%; б) от 7 ат.% до 3,5 ат.%; ионы хрома: а) 0,05 ат.%; б) от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%;

– ионы эрбия в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ имеют предельные концентрации от 4,1 ат.% до 2,5 ат.%;

– ионы иттербия в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ имеют предельные концентрации от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; ионы эрбия – от 0,02 ат.% до 0,3 ат.%.

2. Уточнена физическая модель дефектообразования в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития ($R = 0,97$) с примесью хрома и магния. Установлено, что оптические центры Cr_{Nb} представляют собой примесный комплекс, состоящий из ионов Cr^{3+} в кристаллографической позиции Nb^{5+} и структурного междоузельного дефекта иона Mg^{2+} . Определены пороговые концентрации магния и интервалы концентраций магния ΔMg , при которых происходит изменение центрального состава. Для $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ (Mg – от 3 ат.% до 0,5 ат.%, Cr – 0,05 ат.%) пороговое значение концентрации магния составляет 2,35 ат.%; $\Delta \text{Mg} = 0,13$ ат.%. Для кристалла, где Mg – от 7 ат.% до 3,5 ат.%; Cr – от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%, пороговое значение магния составляет 6,67 %; $\Delta \text{Mg} = 0,13$ ат.%.

3. Методом пространственно-временного разделения спектральных полос в градиентно-активированных кристаллах: 1) $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ состава $R = 0,97$ (концентрационный профиль Mg – от 3 ат.% до 0,5 ат.%; постоянная концентрация ионов Cr^{3+} – 0,05 ат.%) и 2) $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ состава $R = 0,97$ (концентрационный профиль Mg – от 7 ат.% до 3,5 ат.%; концентрационный профиль Cr – от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%) – определены люминесцентные и кинетические характеристики оптических центров Cr_{Nb} (максимум спектральной полосы люминесценции в области 920 нм) и Cr_{Li} (максимум спектральной полосы люминесценции в области 890 нм). Установлено, что оптические центры Cr_{Nb} обладают вероятностью температурного тушения люминесценции, в более чем 4 раза превышающей вероятность температурного тушения оптических центров Cr_{Li} .

4. Квантовая эффективность процесса ап-конверсии в зеленой области спектра ионов Er^{3+} , полученная в рамках физико-математической модели кинетик населенностей энергетических состояний в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} плавно меняется от 1,2 ат. % до 0,6 ат. %; концентрационный профиль ионов Er^{3+} плавно меняется от 0,02 ат. % до 0,3 ат. %), составляет порядка 10 %, что с точностью более 85 % соответствует экспериментально подтвержденной количественной оценке квантовой эффективности излучения процесса ап-конверсии.

5. Эффективность безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} плавно меняется от 1,2 ат. % до 0,6 ат. %; концентрационный профиль ионов Er^{3+} плавно меняется от 0,02 ат. % до 0,3 ат. %) имеет нелинейный характер и демонстрирует тенденцию к насыщению в области от 0,15 ат. % до 0,3 ат. % концентрацией ионов-акцепторов.

6. Впервые получены коэффициенты усиления градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$ в произвольных точках относительно концентрационного профиля оптических центров. Установлено, что градиентно-активированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ обладают коэффициентом усиления $\leq 2,5$ дБ, а градиентно-активированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Er},\text{Yb}$ имеют коэффициент усиления на длине волны 1546 нм не менее 17 дБ.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Впервые установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} на спектрально-люминесцентные и генерационные параметры градиентно-активированных кристаллов ниобата лития, заключающиеся в следующем:

1) вид функции, описывающей зависимость изменения интегральной интенсивности люминесценции ионов-акцепторов от продольной координаты в градиентно-активированном кристалле LiNbO_3 с реализацией одновременного двойного концентрационного профиля ионами Yb^{3+} и Er^{3+} в спектральном диапазоне от 1400 до 1700 нм, идентичен виду функции концентрационного профиля (зависимости концентрации от продольной координаты кристалла) ионов-доноров;

2) квантовая эффективность переноса энергии электронного возбуждения в градиентно-активированном кристалле с реализацией одновременного двойного концентрационного профиля ионами Yb^{3+} и Er^{3+} имеет тенденцию к насыщению и описывается установленной функциональной зависимостью от концентрации ионов-акцепторов.

2. Впервые определены квантовые эффективности люминесценции доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} . Обнаружено, что оптические центры ионов Cr^{3+} в кристаллографических позициях ионов Nb^{5+} (Cr_{Nb}) обладают вероятностью температурного тушения, более чем в 4 раза превосходящей вероятность температурного тушения оптических центров Cr^{3+} в позиции ионов Li^+ (Cr_{Li}).

3. Разработана физико-математическая модель динамики населенностей уровней в системе донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ градиентно-

активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ с учетом всех основных релаксационных каналов ионов-акцепторов Er^{3+} .

4. Разработан метод определения дефектной структуры и механизмов ее формирования в градиентно-активированных кристаллах LiNbO_3 с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} и Cr^{3+} .

5. Установлена закономерность влияния концентрационного профиля ионов Mg^{2+} на формирование центрального состава Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития ($R = 0,97$), которая носит пороговый характер. Обнаружено, что для концентрационного профиля ионов Mg^{2+} , плавно меняющегося от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.%, концентрационный интервал ионов Mg^{2+} , при котором происходит перестройка доминирующих оптических центров, составляет 0,13 ат.% и 0,029 ат.% соответственно.

6. Разработаны методы пространственно-временного разделения доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} и ионов Cr^{3+} при условиях сильного спектрального пересечения полос поглощения и излучения оптических центров.

7. Разработан и физически обоснован технологический способ синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрационных профилей примесных центров с заданной функциональной зависимостью.

8. Разработаны методики контроля температуры на фронте кристаллизации, а также параметров концентрационной релаксации расплавов в способе получения градиентно-активированных кристаллов.

9. Впервые синтезированы и выращены градиентно-активированные кристаллы ниобата лития с постоянным составом по основным компонентам кристаллической матрицы $R = \text{Li/Nb}$ по длине кристаллической були и реализованными концентрационными профилями одной или нескольких оптических и нефоторефрактивных примесей (Mg^{2+} , Cr^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+}).

Практическая значимость работы

Градиентно-активированные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$, впервые изученные и предложенные в качестве лазерной среды, характеризуются увеличением эффективности продольной оптической накачки более чем на 25 % по сравнению с традиционными однородно легированными кристаллами и усиливают сигнал на длине волны 1546 нм до 17 дБ, что определяет возможность дальнейшего расширения их использования в качестве компонентов фотоники и оптоэлектроники и, в частности, для атмосферных оптических линий связи, работающих на длинах волн в области 1,5 мкм.

Разработанные теоретические и экспериментальные методы исследований оптических материалов расширяют арсенал инструментария спектрально-люминесцентного и кинетического анализа и средств прогнозирования высокоэффективных фотонных и лазерных сред.

Разработан и физически обоснован технологический способ синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных монокристаллов ниоба-

та лития с продольным распределением концентрационных профилей примесных центров с заданной функциональной зависимостью. Созданная лабораторная технология является основанием для развития промышленной технологии синтеза и выращивания градиентно-активированных монокристаллов.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов подтверждается:

– применением физико-математических моделей, согласующихся с результатами проведенных экспериментальных исследований и научными литературными сведениями;

– взаимно согласующимися результатами применения различных методов и методик для изучения спектрально-люминесцентных и генерационных параметров исследуемых образцов;

– использованием авторских научных, технологических и методических решений при выполнении научно-исследовательских работ по грантам ФЦП «“Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” 2009–2013 гг.»: 1) «Градиентно-сенсibilизированные лазерные среды» по Государственному контракту на выполнение научно-исследовательских работ от 20 ноября 2009 г. № П2519 № ГР 01201055563, инв. № 02201259043 (2009–2011); 2) «Разработка и исследование устройств для оптофлюидики на основе фотонных кристалловолокон» по Соглашению № 14.В37.21.1919, № ГРНТИ 01301280610 (2012–2013); РФФИ_р_юг_ц № 11-02-96501 «Разработка 1,5-мкм усилителя на гетеродесмических градиентных кристаллах»; РФФИ_а-р № 16-42-230214 «Исследование и разработка многоканальных лазерных модулей на основе градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с примесью Yb,Er», № ГРНТИ АААА-А16-116041350217-7; государственное задание Минобрнауки России № 1291 (14/200-г) «Создание мультифункциональных логических элементов на PPLN-градиентных кристаллах», № ГРНТИ 11501236066; проект «Создание компонентной базы современной фотоники» в рамках реализации программы стратегического развития КубГУ (2012–2014); государственное задание Минобрнауки России № 8.4958.2017/БЧ (17/28-г) «Методы повышения обнаружительной способности детектора терагерцового излучения на базе градиентного PPLN».

Апробация результатов

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих международных и Всероссийских конференциях: XII Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных элементов и переходными металлами (Екатеринбург, 2004); XI семинар-совещание «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2005); First Conference on Advances in Optical materials (Tucson, 2005); XII семинар-совещание «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2006); XIII семинар-совещание «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2007); Proceedings of ISMTII – 2009 (St.-Petersburg, 2009); 14-th International Conference on Laser Optics «LO – 2010» (St.-Petersburg, 2010); Научно-техническая конференция-семинар по фотонике и информации

онной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2011); Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2012); III Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2014); Международный конгресс «Интерэкспо ГЕО-Сибирь – 2015» (Новосибирск, 2015); IV Международная конференция по фотонике и информационной оптике, НИЯУ МИФИ (Москва, 2015); XII Международный научный конгресс и выставка «Интерэкспо ГЕО-Сибирь – 2016», Международная научная конференция «СибОптика – 2016» (Новосибирск, 2016); XXII Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 2016).

Публикации. Основные материалы диссертации содержатся в 54 работах, из которых 15 в журналах из перечня ВАК, 12 в журналах, индексируемых в БД Scopus, Web of Science, 7 патентах, 2 свидетельствах о государственной регистрации программ для ЭВМ, 25 докладах в трудах конференций, 6 отчетах о НИР. Общее число опубликованных автором работ составляет 67 наименований.

Личный вклад автора. Вклад автора является определяющим и заключается в выборе направления и постановке задач исследования, разработке аналитических методов и методик, моделировании процессов излучательного и безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения и кинетик населенностей энергетических состояний в системе взаимодействующих оптических центров градиентно-активированных кристаллов, получении и измерении экспериментальных образцов градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрационных профилей примесных центров с заданной функциональной зависимостью. Вклад соавторов научных публикаций состоял в помощи по алгоритмизации моделей, проведении технологических операций и содействии при исследовании свойств градиентно-активированных кристаллов ниобата лития.

Основное содержание работы. Диссертация состоит из введения, 7 разделов, заключения и списка цитируемой литературы из 259 наименований, насчитывает 279 страницы текста, включая 122 рисунка и 28 таблиц.

Во введении дается анализ состояния проблемы, обосновывается ее актуальность.

В первой главе рассмотрены физико-химические свойства и особенности получения ниобата лития. Отмечено, что такие монокристаллы характеризуются изоморфной дефектной структурой катионной подрешетки, что допускает внедрение в структуру разнообразных ионов. Подробно рассмотрены современные подходы к созданию высокоэффективных и высокосовершенных сегнетоэлектрических материалов, которые формируют три основных направления: синтез новых структур; модифицирование существующих структур с целью получения материалов более высокого оптического качества; разработка новых технологических методов и приемов получения высокосовершенных оптических материалов известных составов.

Подробно проанализированы возможности развития подходов к получению высокосовершенных кристаллов, их основные достоинства и недостатки. Выводы, полученные в результате такого анализа, стали базисом физически обоснованного технологического способа синтеза и выращивания монокристаллов с заданным контролируемым распределением примеси (концентрационные профили) вдоль оси роста кристаллов ниобата лития.

Во второй главе приводится описание разработанных физико-технологических основ нового способа синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрации примесных центров с заданной функциональной сложностью. Отличительной характеристикой разработанного способа является контроль состава основных, а также примесных компонентов в процессе выращивания монокристалла методом температурного контроля состава расплава в

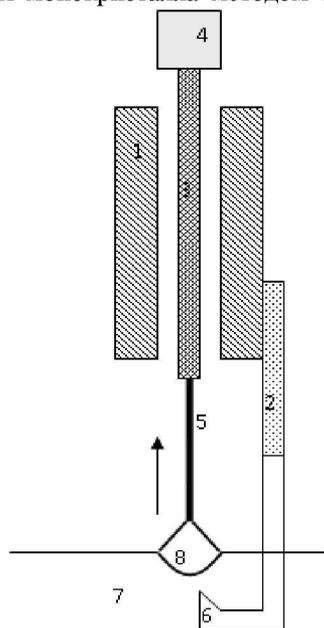


Рисунок 1 – Часть блок-схемы модифицированного ростового узла

тигле-реакторе и основном тигле перед началом ростового процесса путем сопоставления показаний термопары, подведенной к фронту кристаллизации, и сигнала датчика веса растущего кристалла. На рисунке 1 изображена схема модифицированного ростового узла по выращиванию оптических градиентно-активированных кристаллов для контроля составов по показаниям термопары: 1 – верхний водоохлаждаемый шток; 2 – термопара; 3 – вращающийся внутренний верхний шток; 4 – датчик веса; 5 – затравкодержатель; 6 – горячий спай термопары; 7 – расплав; 8 – разрастающийся кристалл. Элементы ростового узла 6, 7, 8 расположены в системе двойных коаксиальных тиглей, состоящей из тигля-реактора, снабженного отверстием (отверстиями) и погруженного на определенную

глубину расплава основного тигля. В момент резкого скачка в показаниях на кривой изменения веса кристалла производят сопоставление значений с теоретическим составом расплава по фазовой диаграмме основных компонентов. Если определенный и теоретический составы совпадают, то начинают процесс выращивания градиентно-активированного кристалла со скоростью V_{cr} , а реактор перемещают со скоростью, рассчитанной по формуле (1):

$$V_{m-p} = \frac{(\mu - 1) * V_{cr}}{\rho * S_i} + \frac{V_{cr}}{\rho * S_0} \quad (1)$$

где: $\mu = \frac{V_i}{V_{cr}}$ – параметр подпитки; V_i – массовая скорость расплава, поступающего из основного тигля в тигель-реактор; V_{cr} – массовая скорость вытягивания кристалла; S_i – площадь поперечного сечения тигля-реактора; S_0 – площадь поперечного сечения основного тигля; ρ – плотность расплава.

В разработанном способе синтеза и выращивания градиентно-активированных кристаллов в тигле-реакторе и основном тигле синтезированы расплавы с различными массовыми концентрациями основного компонента. Если за некоторый промежуток времени закристаллизовалась масса монокристалла dm_c , а за тот же промежуток времени в тигель-реактор из основного тигля через отверстия в тигле-реакторе поступила масса расплава m_f с концентрацией частиц n_o , в случае полного перемешивания изменение числа частиц в кристалле с учетом параметра подпитки μ равно:

$$dN_c = k * \frac{n_{i0} * m_{i0} - N_c + \mu * n_o * m_c}{m_{i0} + (\mu - 1) * m_c} \quad (2)$$

где: N_c – число частиц в кристалле; m_c – масса кристалла; k – коэффициент вхождения компонента из расплава в кристалл; n_{i0} – начальная массовая концентрация основного компонента в тигле-реакторе; m_{i0} – начальная масса основного компонента в тигле-реакторе.

Выражение (2) описывает изменение концентрации некоторого компонента в кристалле как функцию массы кристалла, начальной массы расплава во внутреннем тигле, составов расплава в тигле-реакторе и в основном тигле, а также параметра подпитки μ . Зависимость распределения концентрации примесных центров от длины кристалла будем называть концентрационным профилем. Таким образом, в разработанном способе выражение (2) принципиально может иметь не только вид постоянной функции, но и вид произвольно задаваемой непрерывной функции зависимости концентрации примесного или примесных центров от длины кристалла.

Разработанный способ синтеза и выращивания градиентно-активированных кристаллов ниобата лития основан на автоматическом управлении основными параметрами ростового процесса (скорость подпитки расплава в тигле-реакторе, скорость роста кристалла ниобата лития, температура на фронте кристаллизации). В работе реализована двухступенчатая схема управления подводимой электрической мощностью к индуктору высокочастотного нагрева модернизированной ростовой установки по получению градиентно-активированных кристаллов ниобата лития, которая позволила стабилизировать температуру на фронте кристаллизации с точностью не менее $\pm 0,5$ °C в интервале от 1200 до 1500 °C.

В диссертационном исследовании экспериментально установлены процессы (улетучивание компонента Li_2CO_3 при синтезе обогащенного расплава, при соприкосновении с его поверхностью; разложение Li_2CO_3 с образованием

Li_2O ; диффузия расплава, обогащенного Li^+ из тигля-реактора в основной), которые вносят основную погрешность в определение составов расплавов в тиглях и кристалле ниобата лития. Определена количественная оценка корректирующего массового коэффициента компонента шихты Li_2CO_3 , который составил 20 % от массы навески вещества, при синтезе расплава. Это позволило повысить точность методики определения составов выращенных кристаллов R относительно заданных параметров до ростового процесса. В разработанной методике погрешность оценки составов кристаллов ниобата лития составила $\Delta R = 1-2\%$. Для околостехиометрических кристаллов состава $R = 0,97$, $\Delta R = \pm 0,0194$; для конгруэнтных составов $R = 0,94$, $\Delta R = 0,0141$.

В процессе экспериментов синтезированы и выращены оптические градиентно-активированные кристаллы ниобата лития различного состава и диаметра:

1) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) постоянного состава по длине кристаллического слитка, диаметр кристалла $d = 5$ см;

2) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) с постоянной концентрацией ионов Cr^{3+} 0,05 ат.% и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , в котором концентрация Mg^{3+} плавно изменялась от величины 3 ат.% до 1 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см (Рис. 2);

3) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) с незначительным концентрационным профилем ионов Cr^{3+} , концентрация которых изменялась от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%, и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , в котором концентрация Mg^{3+} плавно изменялась от рекордной величины 7 ат.% до 3 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см;

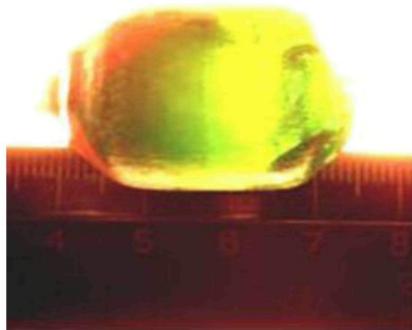


Рисунок 2 – Фото булы градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$

4) LiNbO_3 ($R = 0,94 \pm 0,0141$) с двойным концентрационным профилем ионов Yb^{3+} , в котором концентрация плавно изменялась от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%, и концентрационным профилем ионов Er^{3+} , в котором концентрация изменялась от 0,02 ат.% до 0,22 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см;

5) LiNbO_3 ($R = 0,94 \pm 0,0141$) с концентрационным профилем ионов Er^{3+} , в котором концентрация изменялась от 4,2 ат.% до 2,2 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см.

Экспериментально подтверждено распределение концентрации оптических центров (концентрационные профили) в направлении продольных и поперечных координат булы градиентно-активированных кристаллов. Проведено сопоставление результатов, полученных различными методами оценки распределения концентрационных профилей оптических центров в градиентно-активированных кристаллах (метод оптической спектроскопии и метод лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии), которое с погрешностью, не пре-

вышающей 2,5 %, подтвердило наличие заданных концентрационных профилей оптических центров в исследуемых градиентно-активированных кристаллах.

В третьей главе описаны разработанные специализированные методы исследования закономерностей формирования дефектной структуры оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития в зависимости от содержания нефоторефрактивных примесей.

Кристаллы ниобата лития относятся к классу гетеродесмических соединений со слабым кристаллическим полем и развитой дефектной структурой. Такой набор свойств гарантирует активированному ионами переходного металла (ионами трехвалентного хрома) кристаллу большое разнообразие типов оптических центров. Для расшифровки сложной структуры спектра поглощения Cr^{3+} в гетеродесмических кристаллах была предложена методика, позволяющая определять положение центров тяжести и ширины элементарных полос поглощения по следующим этапам: 1) восстановление самой длинноволновой компоненты в поляризованных спектрах поглощения из спектра люминесценции; 2) определение остальных компонент спектра поглощения.

Для восстановления длинноволновой компоненты в спектре поглощения используется формула МакКамбера [25]:

$$\sigma_{abs} = \sigma_{em} * \exp\left(\frac{\hbar\omega - \hbar\Omega_0}{2kT}\right) \quad (3)$$

где: σ_{abs} и σ_{em} – сечения поглощения и люминесценции соответственно; $\hbar\omega$ – произвольное значение энергии перехода в спектральном диапазоне; $\hbar\Omega_0$ – энергия бесфононного перехода; k – константа Больцмана; T – термодинамическая температура.

После определения положения и формы длинноволновой компоненты спектра поглощения получают положение, полуширину и интенсивность оставшихся компонент спектра путем минимизации отклонения суммарного контура по всем элементарным полосам и экспериментальному спектру. На рисунке 3 представлена зависимость динамики изменения спектральной полосы ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ от координат пластины и концентрации примеси ионов Mg^{2+} кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$, в котором реализован концентрационный профиль магния (предельные изменения концентрации от 3 ат.% до 1 ат.%) и постоянная концентрация ионов $\text{Cr}^{3+} = 0,05$ ат.%.

Смена окраски в кристаллах происходит примерно при тех же концентрациях ионов Mg^{2+} , при которых существенно увеличивается фоторефрактивная стойкость неактивированных ионами Cr^{3+} кристаллов ниобата лития. Такая тенденция в изменениях физических свойств кристаллов ниобата лития является косвенным подтверждением связи оптических (спектрально-люминесцентных) свойств центров Cr^{3+} с центровым составом кристаллов и их лучевой стойкостью.

Резкая граница изменения окраски кристалла ниобата лития (Рис. 2) говорит о пороговом характере смены доминирующих типов оптических центров хрома. На рисунке 4 представлены зависимости динамики вкладов интенсив-

ностей поглощения центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} в интегральный спектр поглощения (сигма-поляризация) от координаты (состава) исследуемого образца.

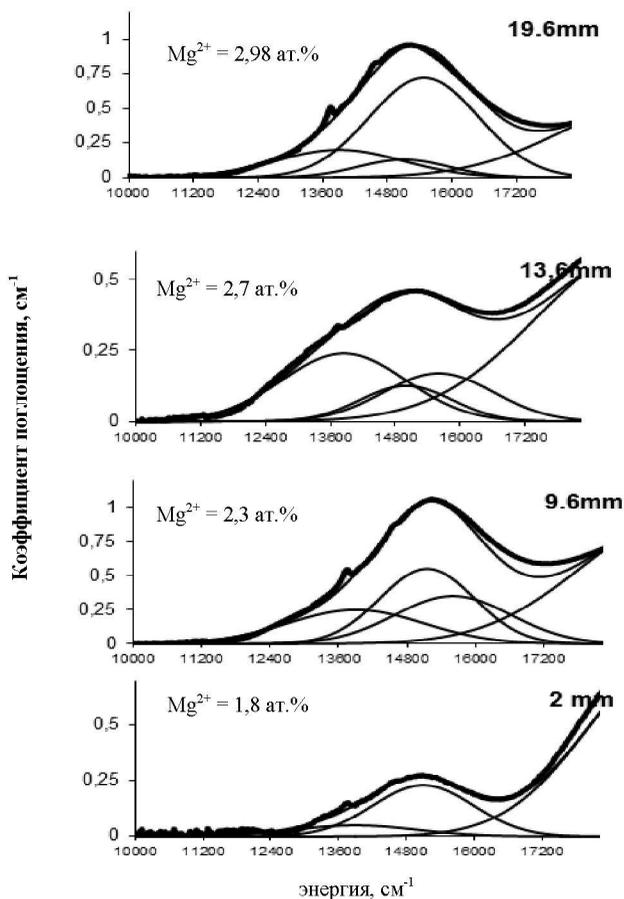


Рисунок 3 – Зависимость динамики спектральной полосы ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ от координаты кристалла и концентрации магния в $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$

Каждая точка на графике рисунка 4 представляет собой отношение интенсивности полосы центров Cr_{Li} (кружки) и суммы интенсивностей полос центров Cr_{Nb} (треугольники) в спектре поглощения к сумме интенсивностей всех наблюдаемых полос поглощения в спектрах х-среза кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ для каждой точки измерения. Как видно из представленных результатов обработки экспериментальных данных, перемещение ионов Cr^{3+} в Cr_{Nb} и/или Cr_{Li} позиции носит пороговый характер и зависит от координаты кристалла или концентрации Mg^{2+} (2,35 ат.%). Концентрационный интервал перестройки центрального состава, определенный по экстремумам второй про-

изводной (точки перегиба на кривых C_{CrLi} и C_{CrNb}), составляет 0,13 ат.% Mg^{2+} . Смена доминирующих оптических центров происходит в узкой концентрационной области ионов магния с границами $(2,35 \pm 0,065)$ ат. %.

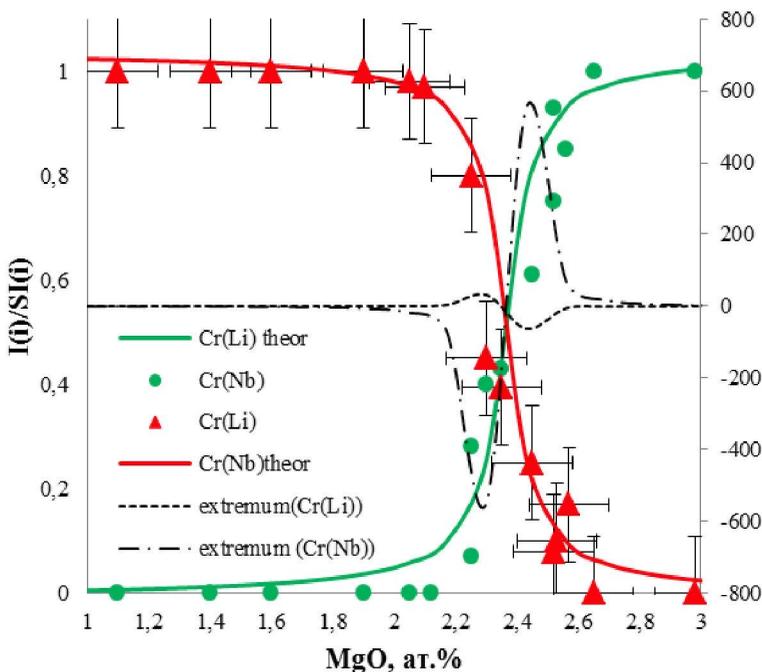


Рисунок 4 – Зависимость динамики изменения интенсивностей полос поглощения центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} от координаты кристаллической пластинки $LiNbO_3:Cr,Mg$ и концентрации магния

Аналогичные исследования были проведены на градиентно-активированных кристаллах $LiNbO_3:Cr,Mg$, для которых реализован концентрационный профиль магния (от 7 ат. % до 3 ат. %) и незначительный профиль ионов хрома (от 0,036 ат. % до 0,035 ат. %). Установлено, что пороговый механизм смены доминирующих оптических центров хрома Cr_{Li} , Cr_{Nb} сохраняется и для кристалла с рекордным содержанием магния (7 ат. %). Пороговое значение магния, соответствующее смене доминирующих оптических центров, составляет 6,67 ат. %, при этом концентрационный интервал перестройки центрального состава имеет величину 0,029 ат. % Mg^{2+} . Смена механизма компенсации заряда при введении Mg^{2+} идет в три этапа (обозначены римскими цифрами на рисунке 5). На I этапе, который заканчивается полным вытеснением ниобия из литиевых позиций, ионы Mg^{2+} замещают дефекты «ниобий в позиции лития» ($4 * Mg_{Li}^{+} \rightarrow Nb_{Li}^{4-}$). На II этапе ионы Mg^{2+} замещают литий, при этом происходит генерация дополнительных вакансий для компенсации избыточного поло-

жительного заряда. На III этапе ионы Mg^{2+} начинают замещать ниобий в ниобиевых позициях с уменьшением доли литиевых вакансий.

Таким образом, впервые определены пороговые значения нефоторефрактивных примесей ионов Mg^{2+} (изменение концентрационного профиля от 3 ат.% до 1 ат.% и от 7 ат.% до 3 ат.%) для градиентно-активированных кристаллов, соответствующих составу $R = 0,97$, при которых происходит смена доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} .

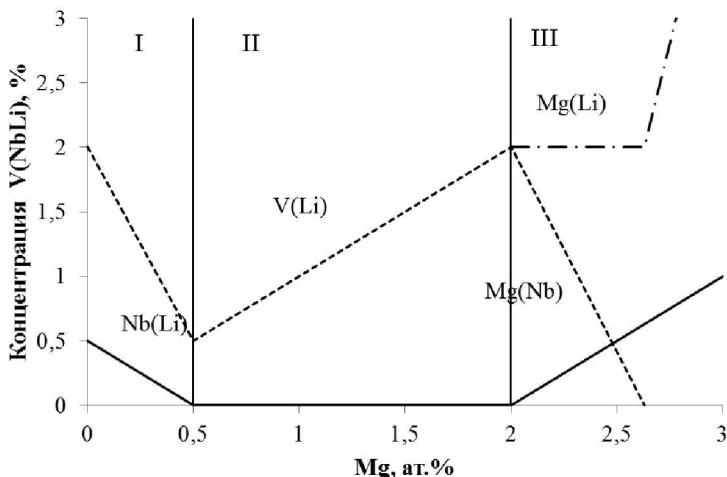


Рисунок 5 – Зависимость динамика смены механизмов компенсации заряда в градиентно-активированных кристаллах $LiNbO_3:Cr,Mg$ от концентрации магния

В четвертой главе предложен метод проведения кинетических исследований, заключающийся в пошаговом сканировании пластин образцов вдоль измененных концентрационных профилей компонент градиентно-активированных кристаллов и/или оптических центров («спектры кинетик люминесценции»).

Для исследований спектрально-кинетических характеристик различных центров Cr^{3+} в качестве основного параметра была выбрана вероятность излучения при условии независимости оптических центров Cr_{Li} или Cr_{Nb} (отсутствие концентрационного тушения ОЦ). В произвольной координате кристаллической пластины были произведены измерения спектров кинетик люминесценции оптических центров после возбуждения импульсом газового лазера на парах ионов меди с длиной волны генерации 510,6 нм в спектральном диапазоне от 700 нм до 1100 нм. Полученные спектры представляют собой трехмерный массив данных, состоящий из интенсивности кинетик затухания люминесценции, длины волны, на которой проводились измерения, и времени затухания люминесценции. Спектр кинетик затухания люминесценции измерялся со спектральным шагом от 0,5 нм до 2,0 нм и временным разрешением от

0,02 мкс до 0,16 мкс при комнатной температуре и температуре кипения азота (77 K) (Рис. 6).

Линия, огибающая интенсивности всех кинетик, измеренных в спектральном диапазоне, является фактическим спектром люминесценции оптических центров с некоторой временной задержкой после импульса возбуждения (Рис. 6 (а)). Математическое выражение, описывающее модель, имеет следующий вид:

$$I(h\omega, t) = I_1(h\omega, t) + I_2(h\omega, t) \quad (4)$$

где: $I_1(h\omega, t)$ – спектр кинетик люминесценции 1-го оптического центра; $I_2(h\omega, t)$ – спектр кинетик люминесценции 2-го оптического центра; $I(h\omega, t)$ – суперпозиция спектров кинетик люминесценции 1-го и 2-го оптических центров.

В свою очередь, спектр кинетик люминесценции i -го оптического центра представлен как произведение спектральной части в виде Гауссовой полосы и временной части, описывающей некоторое разгорание кинетик на начальном участке и их спад:

$$I_i(h\omega, t) = I_{i0} * \exp\left(-2,773 * \left(\frac{h\omega - h\omega_i}{\Delta_i}\right)^2\right) * \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_{i1}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{i2}}\right)\right) \quad (5)$$

где: I_{i0} – величина, пропорциональная концентрации i -го оптического центра; τ_{i1} – люминесцентное время жизни i -го оптического центра; τ_{i2} – время разгорания кинетики люминесценции i -го оптического центра; $h\omega_i$ – максимум люминесценции i -го оптического центра; Δ_i – полуширина контура люминесценции i -го оптического центра.

На рисунке 6 (а) представлен спектр кинетик люминесценции при комнатной температуре с разложением на две компоненты Cr_{Nb} и Cr_{Li} оптических центров, реализованный в рамках указанной математической модели. На рисунке 6 (б) показана логарифмическая зависимость интенсивности спектра кинетик от энергии $h\omega$ фотонов.

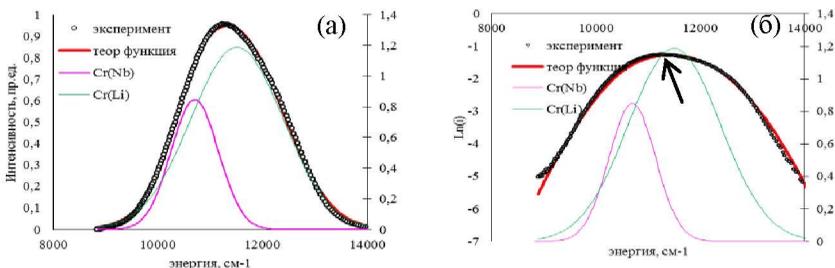


Рисунок 6 – Зависимость интегрального спектра люминесценции и его гауссовых компонент излучения оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} от энергии фотонов (а) при комнатной температуре; зависимость спектра логарифма интенсивности кинетик излучения и его теоретическая аппроксимация от энергии фотонов (б) ($N_{Mg} = 2,6$ ат.%)

Для определения параметров внутрицентральной релаксации была предложена модель для трех взаимодействующих энергетических состояний 4A_2 , 2E и 4T_2 ионов Cr^{3+} , между которыми происходят следующие процессы: прямой и обратный перенос энергии между уровнями 2E и 4T_2 , безызлучательный перенос энергии с уровня 4T_2 на основное состояние; кроме этого имеются излучательные переходы с уровня 2E и 4T_2 , которые учитываются через радиационные времена и их температурные зависимости. Таким образом, в рамках выбранной модели невзаимодействующих оптических центров кинетические уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{dn_1}{dt} = kg(t) - \frac{n_1}{\tau_1} - W_d n_1 + W_b n_2 \quad (6)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = (1 - k)g(t) - \frac{n_2}{\tau_2} + W_d n_1 - W_b n_2 - W_{nr} n_2 \quad (7)$$

$$W_d = \omega_{0d} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (8)$$

$$W_b = \omega_{0b} \exp\left(-\frac{(E_d + E_b)}{kT}\right) \quad (9)$$

$$W_{nr} = \omega_{0nr} \exp\left(-\frac{E_{nr}}{kT}\right) \quad (10)$$

где: n_1 и n_2 – населенности уровней 2E и 4T_2 соответственно; k ($0 < k \leq 1$) – коэффициент, равный отношению начальных населенностей уровней 2E и 4T_2 ; $g(t) = a \exp(-0.5((t-t_0)/\delta t)^{2n})$ – импульс накачки супергауссовой формы, подогнанный под измеренную экспериментальную форму импульса; $W_d(E_d, \omega_{0d})$ – вероятность процесса безызлучательного переноса энергии между уровнями 2E и 4T_2 ; $W_b(E_b, \omega_{0b})$ – вероятность обратного переноса энергии между уровнями 2E и 4T_2 ; $W_{nr}(E_{nr}, \omega_{0nr})$ – вероятность процесса безызлучательного переноса возбуждения между 4T_2 и 4A_2 ; τ_1 и τ_2 – радиационные времена жизни уровней 2E и 4T_2 соответственно; E_d – энергетический барьер между точкой пересечения конфигурационных кривых для энергетических состояний 2E , 4T_2 и одного состояния 2E ; E_b – энергетический барьер между дном конфигурационных кривых для энергетических состояний 2E и 4T_2 ; E_{nr} – барьер между дном конфигурационной кривой 4T_2 состояния и точкой пересечения этой кривой с конфигурационной кривой основного состояния.

Для решения уравнений (6–10) использовались начальные условия:

$$n_2(t = 0) = I * k; n_1(t = 0) = I(1 - k)$$

Решение системы уравнений (6–10) имеет вид (11):

$$n_2(t) = I_0 * (\exp(\lambda_1 * t) - \exp(\lambda_2 * t)) - \frac{I * k}{\lambda_1 - \lambda_2} * (\lambda_2 * \exp(\lambda_1 * t) - \lambda_1 * \exp(\lambda_2 * t)) \quad (11)$$

где:

$$I_0 = \frac{I}{\lambda_1 - \lambda_2} * (W_d * (1 - k) + A * k)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} * (-(A + B) \pm D)$$

$$A = W_2 + W_b + W_{nr}$$

$$B = W_1 + W_d$$

D – дискриминант уравнения.

На рисунке 7 представлен результат разложения кинетики затухания люминесценции градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ в рамках модели внутрицентральной релаксации с учетом наличия центров Cr_{Li} , Cr_{Nb} .

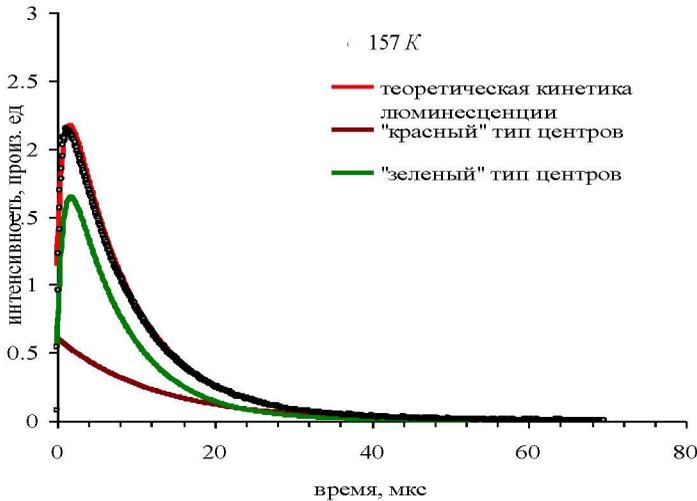


Рисунок 7 – Вид кинетики затухания люминесценции двухцентрового кристалла $\text{SLN}(\text{Mg,Cr})$, измеренной при температуре 157 K и ее теоретическая аппроксимация при учете излучения Cr_{Nb} и Cr_{Li} оптических центров

Определение квантового выхода люминесценции, характерного для каждого оптического центра Cr_{Li} , Cr_{Nb} , проводили исходя из условий:

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} \frac{dn_e}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dn_a}{dt} dt} = \frac{n_e}{n_a}$$

где в числителе определяется количество излученных с возбужденного энергетического уровня фотонов, а в знаменателе – количество поглощенных этим же уровнем фотонов. Используя феноменологическую одночастотную модель Мотта и условия статистического и динамического снятия запрета на излучательные переходы ионов Cr^{3+} , при учете температурного тушения люминесценции, было получено графическое представление зависимостей квантовых эффективностей (Рис. 8).

Как видно из представленных результатов исследований оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} , температура, при которой квантовый выход люминесценции

уменьшается до 50 %, практически одинакова для обоих центров хрома и составляет порядка 180–185 К. Наибольшим статическим и динамическим снятием запрета на безызлучательные переходы (изгиб и наклон кривой зависимости квантового выхода люминесценции (КВЛ) от температуры) обладают оптические центры Cr_{Nb} , что проявляется в том, что при температурах 250 К квантовый выход оптических центров Cr_{Li} почти в 4 раза выше (22 %), чем квантовый выход центров Cr_{Nb} (6 %).

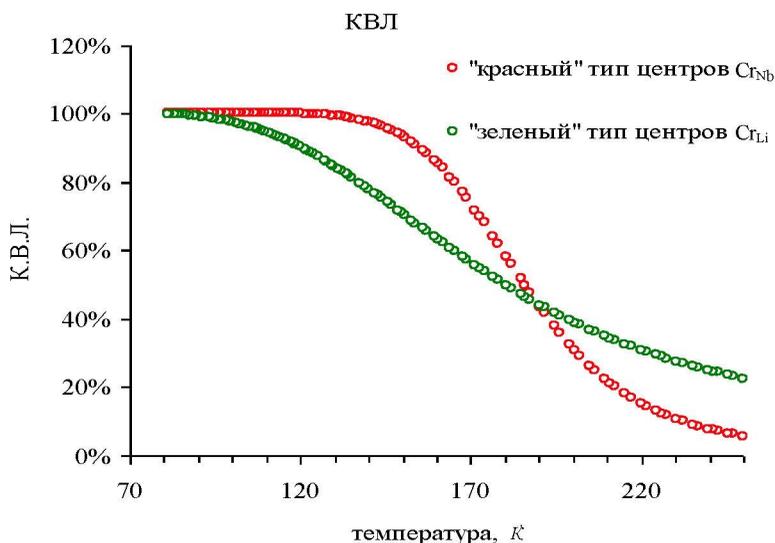


Рисунок 8 – Зависимость квантовых выходов люминесценции для доминирующих оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$ от температуры ($R = 0,97$)

Для исследуемых градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Cr}$ были рассчитаны сечения излучения оптических центров, которые изменяются в зависимости от концентрации ионов магния: σ_{CrLi} изменяется от $1,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ до $1,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$; σ_{CrNb} – от $1,43 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ до $9,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

Таким образом, разработанный метод определения центрального состава по результатам исследований спектров кинетик затухания люминесценции оптических центров с достаточной точностью (10,6 % для Cr_{Nb} и 6,8 % для Cr_{Li}) коррелирует с результатами, полученными при помощи других методов исследования в данной работе.

В **пятой главе** были проведены спектрально-люминесцентные исследования градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{Yb}$ (концентрационный профиль магния изменяется в пределах от 0 ат.% до 3 ат.%; концентрационный профиль иттербия изменяется от 0,36 ат.% до 0,3 ат.%); $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (концентрационный профиль эрбия меняется в пределах от 4,1 ат.% до 2,2 ат.%); $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (концентрационный профиль иттербия изменяется в

границах от 1,2 ат.% до 0,63 ат.%; концентрационный профиль эрбия изменяется в границах от 0,02 ат.% до 0,28 ат.%).

Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Yb}$ было обнаружено, что в структуре спектров колебаний ОН-групп в ИК-области наблюдаются изменения, которые происходят в концентрационном интервале магния от 1,7 ат.% до 2 ат.%. В спектрах КР исследуемого образца была обнаружена полоса в спектральной области 120 см^{-1} , связанная со степенью структурной разупорядоченности, которая наблюдается даже при малых концентрациях вхождения примесных ионов Yb^{3+} ($n_{\text{Yb}} = 0,31-0,36$ ат.%) в кристаллическую решетку. Проведенные люминесцентно-кинетические исследования подтвердили наличие одного оптического центра Yb_{Li} . Таким образом, исследования спектров ИК (ОН-колебаний), КР, кинетик затухания люминесценции позволили установить, что в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Yb}$ наряду с оптическими центрами Yb_{Li} существует примесный комплекс, который состоит из оптического центра Yb_{Li} и структурного дефекта междоузельного Mg^{2+} .

Для градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ были получены типичные для оптических центров Yb^{3+} , Er^{3+} спектры поглощения и люминесценции.

Измерения проводились путем сканирования кристаллических пластин с шагом 1–2 мм. На рисунках 9–10 представлены результаты измерений. Маркерами отмечены интегральные интенсивности спектров поглощения и излучения для различных спектральных диапазонов. Как видно из рисунка 9, величина интегральных интенсивностей спектров различных диапазонов (1400–1700 нм; 500–700 нм; 2700–3000 нм) полностью соответствует концентрационному профилю оптического центра Er^{3+} . Для градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ была обнаружена особенность, связанная с корреляцией интегральных интенсивностей в спектрах люминесценции диапазона 1400–1700 нм и 2700–3000 нм.

На рисунке 10 представлены результаты зависимостей интегральных интенсивностей процессов поглощения и излучения от концентрационных профилей оптических центров в различных спектральных диапазонах.

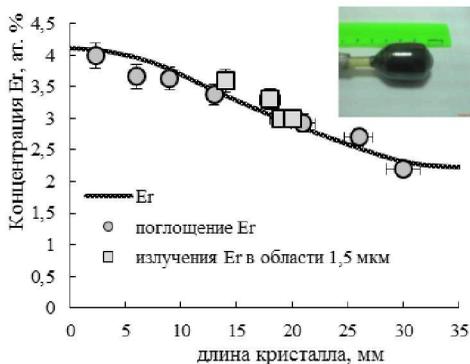


Рисунок 9 – Зависимость интегральных интенсивностей в спектрах поглощения и люминесценции градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ (фото кристалла на вкладке) от продольной координаты кристалла и концентрационного профиля оптического центра

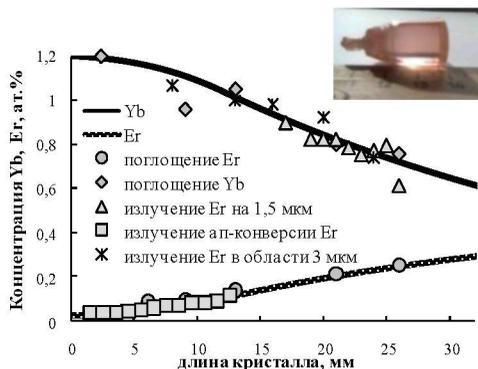


Рисунок 10 – Зависимость интегральных интенсивностей процессов поглощения и люминесценции кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (фото на вставке) от координаты кристалла и концентрационных профилей оптических центров Er^{3+} и Yb^{3+}

Таким образом, впервые установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} на спектрально-люминесцентные свойства градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$.

В главе шестой были проведены исследования процессов излучательного и безызлучательного взаимодействия между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$. Процессы безызлучательного переноса энергии между оптическими центрами $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ были изучены в рамках теории прыжкового механизма Ферстера-Декстера-Галанина.

Рассчитанные по экспериментальным данным микропараметры переноса энергии электронного возбуждения имеют следующие значения: $C_{dd} = 5,04 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6/\text{с}$ и $C_{da} = 2,69 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6/\text{с}$. Такое относительно низкое значение микропараметра C_{da} по сравнению с микропараметром C_{dd} объясняется наличием нескольких релаксационных каналов для системы Yb-Er наряду с прямым переносом энергии от доноров к акцепторам.

Для исследования излучательных процессов взаимодействия оптических центров была предложена модель для однородно легированного кристалла ниобата лития, в котором концентрации оптических центров имеют среднее значение относительно их концентрационных профилей: концентрация Er^{3+} составляет 0,45 ат.%, концентрация Yb^{3+} составляет 2 ат.%. В качестве торцевой накачки рассматривалось излучение лазерного диода с длиной волны генерации 980 нм, за счет которого происходит резонансное поглощение энергии ноль-фононной линией ионов Yb^{3+} , а также заселение предлазерного уровня ${}^4I_{11/2}$ (для $\lambda = 1,5 \text{ мкм}$) и верхнего уровня ${}^4F_{7/2}$ ионов Er^{3+} . Процессы ап-конверсии ионов Er в «зеленой» ($\lambda = 520 \text{ нм}$ и $\lambda = 550 \text{ нм}$) и «красной» ($\lambda = 660 \text{ нм}$ и $\lambda = 750 \text{ нм}$) спектральных областях определяются релаксационными процессами уровня ${}^4F_{7/2}$ (Рис. 11).

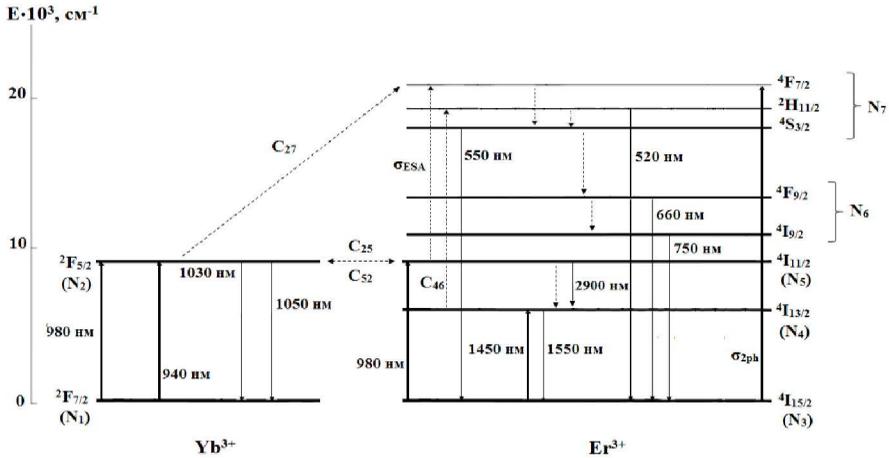


Рисунок 11 – Схема расположения энергетических уровней в системе взаимодействующих оптических центров $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ и возможные переходы между ними

Для физико-математического описания данных процессов методом Рунге-Кутты четвертого порядка была использована система кинетических уравнений (12–16), которая описывает кинетики всех рассматриваемых возбужденных состояний (N_2, N_4, N_5, N_6, N_7):

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \sigma_{Yb\,abs} \varphi(t) N_1(t) + C_{52} N_5(t) N_1(t) - C_{25} N_2(t) N_3(t) - C_{27} N_5(t) N_2(t) - C_{46} N_4(t) N_2(t) - A_2 N_2(t) \quad (12)$$

$$\frac{dN_4(t)}{dt} = A_{74} N_7(t) + A_{64} N_6(t) + (A_{54} + W_{54}) N_5(t) - C_{46} N_4(t) N_2(t) - A_4 N_4(t) \quad (13)$$

$$\frac{dN_5(t)}{dt} = \left(\sigma_{Er\,abs} N_3(t) - \sigma_{ESA} N_5(t) \right) \varphi(t) + A_{75} N_7(t) + (A_{65} + W_{65}) N_6(t) + C_{25} N_2(t) N_3(t) - C_{52} N_5(t) N_1(t) - C_{27} N_5(t) N_2(t) - A_5 N_5(t) \quad (14)$$

$$\frac{dN_6(t)}{dt} = (A_{76} + W_{76}) N_7(t) + C_{46} N_4(t) N_2(t) - A_6 N_6(t) \quad (15)$$

$$\frac{dN_7(t)}{dt} = \left(\sigma_{2ph} N_3(t) + \sigma_{ESA} N_5(t) \right) \varphi(t) + C_{27} N_5(t) N_2(t) - A_7 N_7(t) \quad (16)$$

где: A_{ij} – постоянная времени радиационного распада i -ого энергетического состояния в j -ое состояние, c^{-1} ; W_{ij} – постоянная времени безызлучательного распада i -ого энергетического состояния в j -ое состояние, c^{-1} ; C_{ij} – коэффициент эффективности переноса энергии, $\text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$; A_i – постоянная времени распада i -ого энергетического состояния, c^{-1} ; $\sigma_{Yb\,abs}$, $\sigma_{Er\,abs}$ – сечения поглощения ионов

иттербия и эрбия на длине волны накачки, соответственно; σ_{2ph} , σ_{ESA} – сечения ап-конверсионных процессов для ионов эрбия: двухфотонного поглощения и поглощения энергии возбужденными состояниями (ESA – excited-state absorption), соответственно; $N_i(t)$ – концентрация ионов в i -м энергетическом состоянии, см^{-3} ; $\varphi(t)$ – форма временного профиля накачки в единицах плотности потока фотонов, $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Для моделирования профиля оптической накачки была выбрана функция Хэвисайда $\Phi(t)$, вид которой представлен уравнением (17). Размерность профиля оптической накачки соответствует концентрации фотонов в объеме кристалла (см^{-3}).

$$\Phi(t) = \frac{N_{ph0}}{1 + \exp(-2Kt)} \quad (17)$$

где: $\Phi(t)$ – форма временного профиля накачки в единицах концентрации фотонов в объеме кристалла, см^{-3} ; N_{ph0} – нормирующее значение концентрации фотонов в пучке накачки, см^{-3} ; K – постоянная нарастания функции Хэвисайда, с^{-1} .

Следует отметить, что в условиях непрерывной накачки без обратной связи для кристалла длиной L выполняется тождество (18)

$$\varphi(t) = \Phi(t) \frac{L}{t} \quad (18)$$

где: L – оптическая длина кристалла, см ; $t = 1$ с.

Для системы уравнений (12–16) были подобраны начальные условия таким образом, чтобы учесть все три канала поглощения излучения накачки (19–23):

$$N_2(t_0) = \Phi(t_0)(1 - \exp(-\sigma_{Yb_{abs}} N_{Yb} L)) \quad (19)$$

$$N_4(t_0) = 0 \quad (20)$$

$$N_5(t_0) = \Phi(t_0)(1 - \exp(-\sigma_{Er_{abs}} N_{Er} L)) \quad (21)$$

$$N_6(t_0) = 0 \quad (22)$$

$$N_7(t_0) = \Phi(t_0)(1 - \exp(-\sigma_{2ph} N_{Er} L)) \quad (23)$$

где: N_{Yb} , N_{Er} – полные концентрации ионов иттербия и эрбия в активной среде, см^{-3} .

Как видно из рисунка 12, населенности верхних ап-конверсионных уровней на несколько порядков ниже населенностей уровней, участвующих в генерации на 1,5 мкм. Для расчета квантовой эффективности процессов ап-конверсии излучения ионов Er^{3+} в видимом диапазоне («зеленая» и «красная» область) были определены уравнения, позволяющие сделать оценку скоростей излучательной дезактивации соответствующего энергетического уровня по отношению к скоростям заселения этого уровня в объеме кристалла. Результаты оценки приведены на рисунке 13, из которого следует, что под действием оптической накачки (начальная стадия процесса) наблюдается резкое увеличение населенностей обоих верхних уровней (за время выхода на стационарный режим значения населенностей уровней уменьшаются более чем в 10 раз).

Полученные значения квантовой эффективности процессов ап-конверсии составляют 12 % для «зеленой» области спектра (излучение с уровня ${}^4S_{3/2}$) и 0,75 % для «красной» области спектра (излучение с уровня ${}^4F_{9/2}$), что с точностью более 85 % соответствует экспериментально полученной оценке квантовой эффективности процессов ап-конверсии. В рамках разработанной модели были проведены теоретические расчеты квантовой эффективности градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ (концентрационные профили оптических примесей представлены на рисунке 10).

Получено, что теоретическое моделирование квантовой эффективности релаксационных процессов ап-конверсии с точностью более 80 % совпадает с экспериментальными результатами, полученными в главе 5, что является подтверждением адекватности теоретической модели взаимодействующих оптических центров.

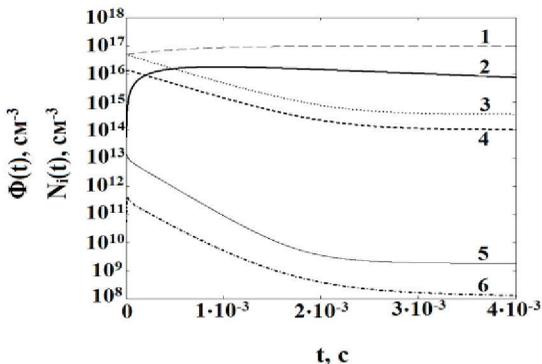


Рисунок 12 – Временные зависимости оптической накачки и кинетик населенностей уровней эрбия и иттербия (логарифмический масштаб):
 1 – динамика оптической накачки $\Phi(t)$; 2 – ${}^4I_{13/2} \text{Er}^{3+}$ (лазерный уровень N_4 ; $\lambda = 1,5$ мкм); 3 – ${}^2F_{7/2} \text{Yb}^{3+}$ (донорный уровень N_2); 4 – ${}^4I_{11/2} \text{Er}^{3+}$ (предлазерный уровень N_5); 5 – ${}^4F_{7/2} \text{Er}^{3+}$ (верхний уровень N_7 ; $\lambda = 520$ и 550 нм); 6 – ${}^4F_{9/2} \text{Er}^{3+}$ (верхний уровень N_6 ; $\lambda = 660$ и 750 нм)

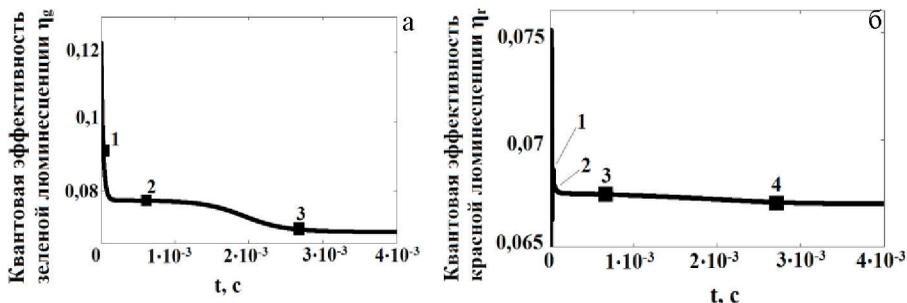


Рисунок 13 – Зависимость квантового выхода люминесценции ионов эрбия от времени: а) теоретическая квантовая эффективность зеленой люминесценции η_g : маркер 1 – $\tau_7 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с; маркер 2 – $\tau_2 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ с; маркер 3 – $\tau_4 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ с; б) теоретическая квантовая эффективность красной люминесценции η_r : маркер 1 – $\tau_6 = 1,7 \cdot 10^{-6}$ с; маркер 2 – $\tau_7 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с; маркер 3 – $\tau_2 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ с; маркер 4 – $\tau_4 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ с

Результаты моделирования и экспериментальные данные представлены на рисунке 14.

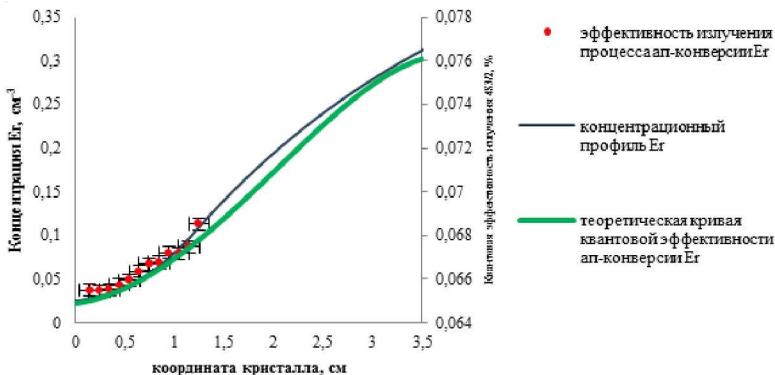


Рисунок 14 – Сопоставление графиков квантовой эффективности зеленой люминесценции ионов Er^{3+} (маркеры) с концентрационным профилем оптических центров и расчетной кривой квантовой эффективности процесса ап-конверсии в зеленой области спектра

В **седьмой главе** проводилось исследование возможностей применения полученных результатов для разработки оптических лазерных элементов и устройств. При создании новых высокоэффективных лазерных устройств особое место уделяется пороговому значению интенсивности и предельному значению мощности накачки лазерных элементов. С одной стороны, минимальные пороги позволяют достигать высоких КПД при накачке активных элементов, с другой стороны, высокие мощности накачки индуцируют тепловые эффекты лазерных элементов в виде «тепловых линз», что приводит к снижению эффективности работы лазерного устройства. Причиной проявления «тепловых линз» является высокая степень поглощения оптического излучения накачки на начальном участке активированного лазерного элемента при однородном легировании кристаллической матрицы.

Существуют различные методы повышения эффективности, к которым относятся: изменение геометрии лазерного элемента, изменение импульса оптической накачки, а также применение в качестве лазерных элементов нового класса оптических материалов – оптической керамики с неоднородным распределением примеси вдоль активного лазерного элемента. В данной работе был предложен для рассмотрения в качестве дискового лазерного элемента градиентно-активированный кристалла $YAG:Yb$. В нем были исследованы параметры распределения теплового поля для концентрационных профилей, представленных на рисунке 15.

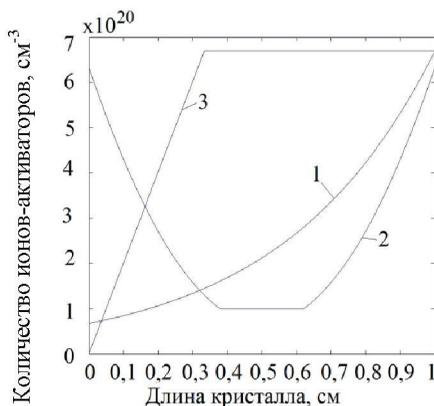


Рисунок 15 – Зависимость изменения концентрационных профилей Yb^{3+} в градиентно-активированных кристаллах YAG от координаты кристалла: 1 – экспоненциальный; 2 – параболический; 3 – нарастающий, затем постоянный

Для определения эффективности продольной накачки лазерного элемента применялась физическая модель, рассмотренная в работе, по распределению мощности излучения накачки вдоль оси кристалла:

$$\frac{\partial I^{+(-)}(z, t)}{\partial z} = -(+)\sigma(f_a N_0(z, t) - f_b N_1(z, t))I^{+(-)}(z, t)$$

$$\frac{\partial N_1(z, t)}{\partial t} = \sigma(f_a N_0(z, t) - f_b N_1(z, t)) \frac{I^+ + I^-}{h\nu} - \frac{N_1(z, t)}{\tau} \quad (24)$$

$$N_t(z) = N_0(z, t) + N_1(z, t)$$

где: $I^{\pm}(z, t)$ – интенсивность падающей волны накачки; $\Gamma^{\pm}(z, t)$ – интенсивность отраженной волны накачки; σ – сечение поглощения на длине волны накачки; f_a – больцмановский коэффициент населенности основного уровня; f_b – больцмановский коэффициент населенности верхнего уровня; $N_0(z, t)$ – количество атомов на основном уровне; $N_1(z, t)$ – количество атомов на возбужденном уровне; $h\nu$ – энергия фотона; τ – время жизни возбужденного состояния; $N_t(z)$ – общее количество атомов.

Система уравнений (24) применялась для лазерного элемента толщиной много меньше диаметра. Результаты прохождения «прямой» и «обратной» волны в градиентно-активированном лазерном элементе представлены на рисунке 16.

Для математического моделирования процесса распределения теплового поля по координатам кристалла была рассмотрена система дифференциальных уравнений (24), дополненная уравнением теплопроводности (25) с граничными условиями 3-го рода для одномерного случая.

$$\frac{d^2T(z)}{dz^2} = -\frac{q(z)}{\lambda}$$

$$\frac{dT(z)}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{\alpha}{\lambda}(T(0) - T_f) \quad (25)$$

$$\frac{dT(z)}{dz} \Big|_{z=h} = -\frac{\alpha}{\lambda}(T(h) - T_f)$$

где: $T(z)$ – температура кристалла в соответствующей координате; $q(z)$ – суммарная объемная плотность мощности источников тепловыделения внутри кристалла, из системы уравнений (25) она равна dl/dz – производной интенсивности накачки, рассеянной при безызлучательном переходе; λ – коэффициент теплопроводности для YAG, равен $0,14 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; α – коэффициент теплообмена между лазерным элементом и окружающей средой (зависит от геометрии теплообмена и охлаждающей среды), для лазерного элемента, изготовленного из YAG, полагали его равным $0,5; 0,6$ и $0,7 \text{ Вт}/(\text{см}^2\cdot\text{K})$; $T(0)$ и $T(h)$ – температуры боковых поверхностей лазерного элемента при $z = 0$ и $z = h$; T_f – температура окружающей среды равна 300 K .

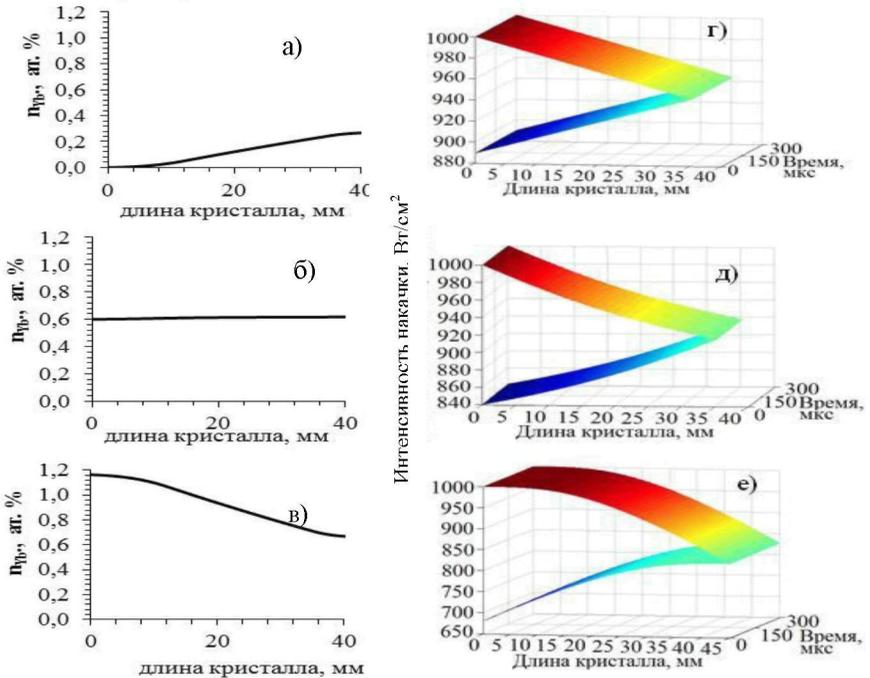


Рисунок 16 – Зависимость распределения поглощенной энергии накачки для прямой и отраженной волн в лазерном элементе (г-е) при различных концентрационных профилях оптических центров (а-в) соответственно

Расчеты проводились при импульсной накачке с частотой следования импульсов $f = 10$ Гц, энергией импульса накачки $E_{и} = 0,3$ Дж и длительностью импульса 300 мкс. В используемой модели учитывалось, что поглощенная некоторым участком кристалла энергия накачки тратится на безызлучательный переход на метастабильный уровень (сопровождается тепловыделением) и излучательный на рабочей длине волны лазера. На рисунке 17 приведены результаты моделирования распределения теплового поля для градиентно-активированных кристаллов YAG с различными концентрационными профилями примеси оптического центра Yb^{3+} . Как видно из представленных расчетов, при параболическом концентрационном профиле (Рис.15 (2)) наблюдается сильное сглаживание температурного градиента (Рис.17 (г)). Около 80 % длины лазерного элемента находится в среднем при одинаковой температуре, размах температурной нелинейности ΔT не превосходит 8 K при условии, что температура окружающей среды составляет 300 K.

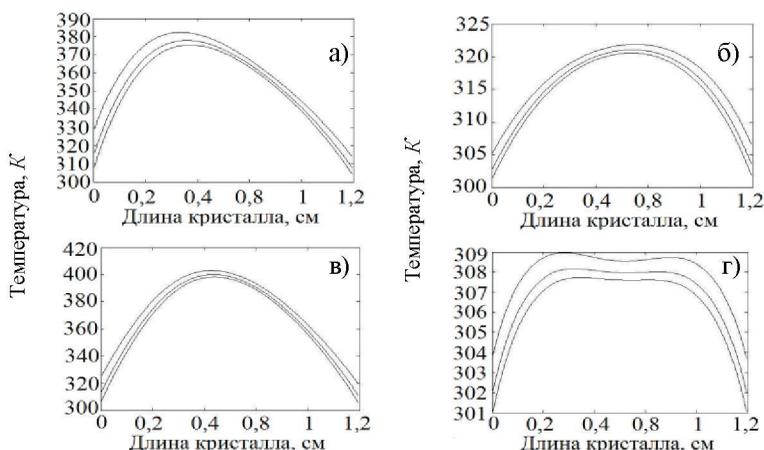


Рисунок 17 – Зависимости распределения тепловых полей в градиентно-активированном кристалле YAG:Yb от координаты кристалла и различных концентрационных профилей: а) постоянного б) экспоненциального; в) линейно нарастающего и г) параболического

Для определения эффективности продольной полупроводниковой накачки лазерного элемента рассчитывали стационарную конфигурацию нижней гауссовой моды. Были проанализированы лазерные элементы с различными концентрационными профилями (Рис. 15 (1 и 2)). В таблице 1 приведены значения мощности оптического излучения градиентно-активированных кристаллов YAG:Yb³⁺, рассчитанные на длине волны $\lambda_{изл} = 1050$ нм при условии одинакового значения мощности накачки, полученные при усилении в режиме малого сигнала. Расчетные значения мощности представлены для координат выходной грани кристаллов ($z = 0,25$ см), центр кристалла находится в координате $z = 0$. Также в таблице 1 приведены пиковые значения выходной мощности при координате $z = 0,08$ см.

Таблица 1 – Значение мощности выходного излучения (величина входного сигнала 1 мВт) в кристаллах YAG с различными концентрационными профилями Yb³⁺, мощность накачки 115 мВт ($\lambda_p = 940$ нм) и 120 мВт ($\lambda_p = 980$ нм)

Вид градиента концентрации Yb ³⁺	Мощность излучения в кристаллах YAG:Yb на длине волны $\lambda_{\text{изл}} = 1050$ нм, мВт	
	$\sigma_p = 3 \cdot 10^{-21}$ см ² $\lambda_p = 980$ нм	$\sigma_p = 1 \cdot 10^{-21}$ см ² $\lambda_p = 940$ нм
однородно легированный	2,1 ($z = 0,25$ см)	9,4 ($z = 0,25$ см)
в виде симметричной параболы	1,0 ($z = 0,25$ см)	1,0 ($z = 0,25$ см)
	1,9 ($z = 0,08$ см)	7,3 ($z = 0,08$ см)
в виде асимметричной параболы	3,1 ($z = 0,25$ см)	28,9 ($z = 0,25$ см)

Выполненные расчеты и полученные результаты исследований показывают, что применение разработанного метода выращивания градиентно-активированных кристаллов позволяет не только управлять составом монокристаллов, но и формировать лазерные среды, в которых при продольной накачке будет обеспечиваться более высокое значение доли поглощенной энергии накачки по сравнению с однородно легированными оптическими средами. Данный факт свидетельствует об увеличении эффективности накачки лазерных кристаллов (более чем на 25 %) в случае наличия специального вида концентрационного профиля оптической примеси в лазерном элементе.

На градиентно-активированных кристаллах LiNbO₃:Er и LiNbO₃:Yb,Er были получены спектры усиления, которые показали, что в кристалле LiNbO₃:Yb,Er (в точке с концентрацией Yb³⁺ – 0,85 ат.% и концентрацией Er – 0,19 ат.%) усиление достигает порядка 17 дБ. Полученные результаты исследований в главе 6 и 7 полностью коррелируют между собой. Усиление и эффективность переноса энергии в системе Yb-Er имеет тенденцию к насыщению. Величина усиления имеет наибольшее значение в точках, расположенных вблизи области насыщения для функции эффективности переноса энергии электронного возбуждения в системе Yb-Er.

Основными результатами работы являются:

1. Разработаны физико-технологические основы нового способа синтеза и выращивания оптических градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с продольным распределением концентрации примесных центров с заданной функциональной сложностью. Отличительной характеристикой разработанного способа является контроль состава основных компонентов, а также примесных компонентов в процессе выращивания монокристалла методом температурного контроля состава расплава в тигле-реакторе и основном тигле перед началом ростового процесса путем сопоставления показаний термопары, подведенной к

фронту кристаллизации, и сигнала датчика веса растущего кристалла. В момент резкого скачка в показаниях на кривой изменения веса кристалла производят сопоставление значений с теоретическим составом расплава по фазовой диаграмме основных компонентов. Если определенный и теоретический составы совпадают, то начинают процесс вытягивания кристалла со скоростью V_{cr} , а реактор перемещают со скоростью, рассчитанной по формуле:

$$V_{m-p} = \frac{(\mu - 1) \cdot V_{cr}}{\rho \cdot S_i} + \frac{V_{cr}}{\rho \cdot S_0}$$

где: $\mu = V_1/V_{cr}$ – параметр подпитки; V_1 – массовая скорость расплава, поступающего из основного тигля в тигель-реактор; V_{cr} – массовая скорость вытягивания кристалла; S_i – площадь поперечного сечения тигля-реактора; S_0 – площадь поперечного сечения основного тигля; ρ – плотность расплава.

Если определенный и теоретически рассчитанный составы расплава по основным компонентам в тигле-реакторе не совпадают, то рассчитывают недостающую массу основного компонента, которую добавляют в тигель-реактор, после чего производят температурный контроль с повторением процедуры до полного совпадения определенного и теоретически рассчитанного состава расплава. На основе заданного распределения примесных компонент по длине кристалла в тигель-реактор и основной тигель добавляют примесные компоненты в разных массовых соотношениях и задают параметр подпитки.

Проведены эксперименты, в результате которых синтезированы и выращены оптические градиентно-активированные кристаллы ниобата лития различного состава и диаметра:

1) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) постоянного состава по длине кристаллического слитка, диаметр кристалла $d = 5$ см;

2) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) с постоянной концентрацией ионов Cr^{3+} 0,05 ат.% и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , в котором концентрация Mg^{3+} плавно изменялась от величины 3 ат.% до 1 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см;

3) LiNbO_3 ($R = 0,97 \pm 0,0194$) с незначительным концентрационным профилем ионов Cr^{3+} , концентрация которых изменялась от 0,036 ат.% до 0,035 ат.%, и концентрационным профилем ионов Mg^{2+} , в котором концентрация Mg^{3+} плавно изменялась от рекордной величины 7 ат.% до 3 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см;

4) LiNbO_3 ($R = 0,94 \pm 0,0141$) с двойным концентрационным профилем ионов Yb^{3+} , в котором концентрация плавно изменялась от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%, и концентрационным профилем ионов Er^{3+} , в котором концентрация изменялась от 0,02 ат.% до 0,22 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см;

5) LiNbO_3 ($R = 0,94 \pm 0,0141$) с концентрационным профилем ионов Er^{3+} , в котором концентрация изменялась от 4,2 ат.% до 2,2 ат.%, диаметр кристалла $d = 2$ см.

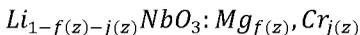
2. Разработаны модифицированные методы исследования оптических свойств градиентно-активированных кристаллов:

2.1. $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Cr}$ с двойным легированием ионами нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} и ионами Cr^{3+} , концентрации которых изменяются в соответствии с заданными распределениями относительно координат кристалла (концентрационные профили), – метод определения центрального состава и метод спектров кинетик люминесценции;

2.2. $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ с одним и/или двойным концентрационным профилем редкоземельных ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} – метод расчета пространственно-временных характеристик люминесценции.

3. Установлены закономерности влияния нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} на формирование дефектной структуры в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$.

3.1. Впервые определены пороговые значения концентраций нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} и концентрационный интервал примеси Mg^{2+} , в пределах которого происходит перестройка доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития, соответствующих составу $R = 0,97$. Для градиентно-активированных кристаллов изменение состава определяется в соответствии с химической формулой:



где:

$f(z)$ – концентрационный профиль нефоторефрактивной примеси ионов Mg^{2+} ; $j(z)$ – концентрационный профиль оптических центров ионов Cr^{3+} , в случае, когда:

1) предельные значения функции $f(z)$ плавно изменяются от 3 ат. % до 1 ат. %, а функция $j(z)$ остается постоянной величиной на уровне 0,05 ат. %, пороговое значение магния, соответствующее смене доминирующих оптических центров, составляет 2,35 ат. %, при этом концентрационный интервал перестройки центрального состава составляет 0,13 ат. % Mg^{2+} ;

2) предельные значения функции $f(z)$ плавно изменяются от рекордного 7 ат. % до 3 ат. %, а функция $j(z)$ плавно изменяется в пределах от 0,036 ат. % до 0,035 ат. %, пороговое значение магния, соответствующее смене доминирующих оптических центров, составляет 6,67 ат. %, при этом концентрационный интервал перестройки центрального состава составляет 0,029 ат. % Mg^{2+} .

3.2. Уточнен механизм дефектообразования в градиентно-активированных кристаллах с двойным легированием ионами Cr^{3+} и Mg^{2+} . Установлено, что согласно принципу зарядовой компенсации оптический центр Cr_{Nb} представляет собой ион Cr^{3+} в ниобиевой кристаллографической позиции, а также имеет в ближайшем кристаллографическом окружении (первая координационная сфера) междуузельный ион Mg^{2+} в позиции структурной вакансии.

4. Выявлены законы и условия влияния ионов Mg^{2+} на спектрально-кинетиические свойства доминирующих оптических центров ионов Cr^{3+} в градиентно-активированных кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cr,Mg}$ с концентрационными профилями ионов Mg^{2+} (от 3 ат. % до 1 ат. % и от 7 ат. % до 3 ат. %) и концентрационными профилями ионов Cr^{3+} (постоянной концентрации 0,05 ат. % и от 0,036 ат. % до 0,035 ат. %) соответственно.

4.1. Впервые установлены люминесцентные времена жизни возбужденных состояний, положения максимумов и ширина спектральных линий люминесценции оптических центров Cr_{Nb} ($\lambda_{\text{макс}} = 920 \text{ нм}$; $\Delta\lambda \sim 1400 \text{ см}^{-1}$), Cr_{Li} ($\lambda_{\text{макс}} = 880 \text{ нм}$; $\Delta\lambda \sim 2000 \text{ см}^{-1}$) в градиентно-активированных кристаллах ниобата лития с составом $R = 0,97$.

4.2. Установлено пространственно-временное разделение оптических центров для градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ ($R = 0,97$) с параметрами концентрационных профилей, указанных в п. 4 (2) и п. 4 (3):

1) оптические центры Cr_{Nb} локализованы в длинноволновой области общего спектра люминесценции по сравнению с центрами Cr_{Li} ;

2) люминесцентные времена жизни возбужденных состояний оптических центров Cr_{Nb} составляют $\sim 8,64 \text{ мкс}$, а $\text{Cr}_{\text{Li}} \sim 1,28 \text{ мкс}$;

3) в рамках разработанной модели невзаимодействующих оптических центров определены параметры внутрицентрового взаимодействия, что позволило впервые установить квантовую эффективность люминесценции оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} , которая при комнатной температуре составляет порядка 22 % (Cr_{Li}) и 6 % (Cr_{Nb});

4) установлена зависимость спектров сечения излучения для оптических центров Cr_{Li} и Cr_{Nb} от концентрации нефоторефрактивной примеси Mg^{2+} для градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cr},\text{Mg}$ ($R = 0,97$) с концентрационным профилем магния от 3 ат.% до 1 ат.% и постоянной концентрацией хрома 0,05 ат.%, которая коррелирует с результатами исследований центрального состава с погрешностью до 12 %.

5. Определена степень влияния концентрационных профилей оптических центров редкоземельных элементов (ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+}) на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.

5.1. Впервые установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров ионов Yb^{3+} и/или Er^{3+} на спектрально-люминесцентные свойства градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ (концентрационный профиль ионов Er^{3+} изменяется в пределах от 4,2 ат.% до 2,2 ат.%) и $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} изменяется в пределах от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; концентрационный профиль ионов Er^{3+} изменяется в пределах от 0,03 ат.% до 0,3 ат.%). Впервые выявлено, что в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ свойства излучательных релаксационных каналов ионов Er^{3+} в спектральной области 1,5 мкм и 3 мкм не соответствуют изменению его концентрационного профиля.

5.2. Установлены закономерности влияния концентрационных профилей оптических центров на процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в градиентно-активированном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb},\text{Er}$ (концентрационный профиль ионов Yb^{3+} изменяется от 1,2 ат.% до 0,6 ат.%; концентрационный профиль ионов Er^{3+} изменяется от 0,003 ат.% до 0,3 ат.%), которые заключается в следующем:

1) процесс прямого переноса энергии электронного возбуждения $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ характеризуется низкими значениями микропараметров $C_{\text{ад}} = 5,04 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6/\text{с}$ и

$C_{da} = 2,69 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6/\text{с}$, что объясняется наличием нескольких релаксационных каналов возбуждения в системе ионов-акцепторов Er^{3+} ;

2) квантовая эффективность переноса энергии электронного возбуждения имеет тенденцию к насыщению и описывается функциональной зависимостью от концентрации ионов-акцепторов.

5.3. Разработана физико-математическая модель распределения теплового поля внутри активного лазерного элемента на основе градиентно-активированных кристаллов.

Впервые установлено, что применение градиентно-активированных кристаллов в качестве активных элементов дисковых лазеров позволяет снизить градиент теплового поля до величины менее $\Delta T = 10 \text{ K}$ при одновременном увеличении эффективности накачки лазерного элемента на 20–30 % по сравнению с традиционно используемыми однородно легированными кристаллическими лазерными элементами.

6. Разработана физико-математическая модель динамики населенностей уровней в системе донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Yb} \leftrightarrow \text{Er}$ градиентно-активированного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ с учетом всех основных релаксационных каналов ионов-акцепторов Er^{3+} .

6.1. Впервые определены временные зависимости кинетик населенностей уровней ионов-акцепторов Er^{3+} и зависимость изменений квантовых эффективностей люминесценции процессов ап-конверсии ионов Er^{3+} от времени. Проведена количественная оценка квантовой эффективности процессов ап-конверсии, которая для люминесценции с уровня $^4\text{S}_{3/2}$ (максимум излучения в области 520 нм) составляет порядка 10 %, а для люминесценции с уровня $^4\text{F}_{9/2}$ (максимум в области 660 нм) – менее 1 %. Получено, что теоретические расчеты квантовой эффективности релаксационных процессов ап-конверсии в видимом спектральном диапазоне с точностью более 80 % совпадают с экспериментальными результатами, полученными в главе 5, что является подтверждением адекватности теоретической модели взаимодействующих оптических центров.

6.2. Впервые получены коэффициенты усиления градиентно-активированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ в точках концентрационного профиля, соответствующих следующим значениям концентраций оптических центров: $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($\text{Er}^{3+} = 1,59 \text{ ат.}\%$) и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ ($\text{Yb}^{3+} = 0,85 \text{ ат.}\%$ и $\text{Er}^{3+} = 0,19 \text{ ат.}\%$). Установлено, что градиентно-активированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ обладает коэффициентом усиления порядка 2,5 дБ на длине волны 1546 нм; градиентно-активированный кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Er}, \text{Yb}$ имеет коэффициент усиления порядка 17 дБ на длине волны 1546 нм.

7. Разработан комплекс программных средств для определения спектрально-кинетических параметров оптических центров с сильным пересечением спектральных полос люминесценции для градиентно-активированных оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{Cr}$, пространственно-временных характеристик люминесценции, распределения тепловых полей и расчета генерационных параметров для градиентно-активированных оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$.

Список работ по теме диссертации

1. Galutskiy, V. V. Growth of single crystal with a gradient of concentration of impurities by the Czochralski method using additional liquid charging / V. V. Galutskiy, E. V. Stroganova, M. I. Vatlina // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V. 311. – P. 1190–1194.
2. Строганова, Е. В. Определение центрального состава градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с примесью магния и хрома [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // Автометрия. – 2016. – Т. 52. – № 2. – С. 73–80.
3. Brik, M. G. Cr^{3+} luminescence quenching in stoichiometric lithium niobate crystals / M. G. Brik, V. V. Galutskiy, B. V. Ignat'ev, A. L. Mikhailenko, V. A. Lebedev, E. V. Stroganova // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – V. 352. – Issue 23–25. – P. 2395–2398.
4. Backer, A. de. Laser performance of new crystal Cr^{3+} : $(\text{CeGd})\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ / A. de Backer, J. C. Garreau, I. M. Razdobreev, P. Szriftgiser, I. V. Voroshilov, V. A. Lebedev, E. V. Stroganova // Optics communications. – 2003. – V. 222. – № 1–6. – P. 351–354.
5. Brik, M. G. Spectroscopic and crystal field studies of $(\text{Ce,Gd})\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}^{3+}$ crystals / M. G. Brik, V. A. Lebedev, E. V. Stroganova // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – V. 68. – Issue 9. – P. 1796–1804.
6. Selina, N. V. Special features of the phonon spectrum and non-radiative transitions in the Cr^{3+} -doped ionic-covalent crystal / N. V. Selina, A. G. Avanesov, V. A. Lebedev, E. V. Stroganova [et al.] // Solid State Communications. – 2008, May. – V. 146. – Issues 7–8. – P. 298–303.
7. Stroganova, E. V. Spectral Separation of Cr^{3+} Optical Centers in Stoichiometric Magnesium-Doped Lithium Niobate Crystals / E. V. Stroganova, V. V. Galutskiy, N. A. Yakovenko // Optics and Spectroscopy. – Condensed Matter Spectroscopy. – 2011. – V. 110. – № 3. – P. 401–407.
8. Stroganova, E. V. A Comparative Analysis of Ytterbium-Erbium Media for 1.5 μm Lasers / E. V. Stroganova, V. V. Galutskiy, N. A. Yakovenko // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 660. – P. 40–46.
9. Stroganova, E. V. A Study of Quantum Efficiency Multichannel Relaxation in $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ Crystals / E. V. Stroganova [et al.] // Optics and Spectroscopy. – 2016. – V. 121. – № 6. – P. 856–861.
10. Stroganova, E. V. Quantum efficiency of energy transfers in non-uniformly doped crystals of Er,Yb:LiNbO_3 / E. V. Stroganova, N. N. Nalbantov, V. V. Galutsky // Journal of Physics : Conference Series. – 2016. – V. 737. – P. 012017. – DOI : 10.1088/1742-6596/737/1/012017.
11. Stroganova, E. V. Increasing pumping efficiency by using gradient-doped laser crystals / E. V. Stroganova [et al.] // Optics and Spectroscopy. – 2014. – V. 117. – № 6. – P. 984–989.
12. Galutskiy, V. V. Frequency conversion in compositionally graded PPLN crystals / V. V. Galutskiy, E. V. Stroganova [et al.] // Quantum Electronics. – 2014. – V. 44. – № 1. – P. 30–33.

13. Галуцкий, В. В. Методика контроля состава расплава при выращивании монокристаллов методом Чохральского с подпиткой [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Известия высших учебных заведений, Северо-Кавказский регион : Естественные науки. – 2009. – № 2. – С. 32–34.
14. Галуцкий, В. В. Методика изучения концентрационной релаксации расплава при выращивании монокристаллов по Чохральскому с подпиткой [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Наука Кубани. – 2010. – № 4. – С. 4–8.
15. Строганова, Е. В. Люминесцентные свойства доминирующих центров ионов хрома в кристаллах ниобата лития с магнием [Текст] / Е. В. Строганова, В. В. Галуцкий // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС) : международ. науч. журнал. – 2008. – № 3. – С. 58–62.
16. Аванесов, А. Г. Тушение люминесценции хрома в стехиометрических кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ [Текст] / А. Г. Аванесов, В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2005. – № 4. – С. 59–64.
17. Галуцкий, В. В. Модель оптических логических элементов на основе PPLN-преобразователя из градиентного ниобата лития [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Наука и мир. – 2014. – Т. 1. – № 4. – Вып. 8. – С. 18–22.
18. Галуцкий, В. В. Исследование параметров формирования доменной структуры в градиентном ниобате лития [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2015. – № 4. – С. 37–42.
19. Галуцкий, В. В. Влияние скважности фотошаблона на формирование градиентного PPLN [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2016. – № 3. – С. 18–22.
20. Строганова, Е. В. Примесные комплексы хрома в концентрационно профилированных стехиометрических монокристаллах ниобата лития с примесями магния и скандия [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // Наука Кубани. – 2009. – № 2. – С. 17–20. – (Приложение). – ISSN 1562-9856.
21. Аванесов, А. Г. Выращивание кристаллов стехиометрического ниобата лития [Текст] / А. Г. Аванесов, В. В. Галуцкий, В. А. Лебедев, А. Л. Михайленко, В. Ф. Писаренко, А. В. Саакян, Е. В. Строганова // Тезисы докладов X семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 6–11 июня 2004 г. – Краснодар : ООО «Просвещение – Юг», 2004. – С. 82–86.
22. Аванесов, А. Г. Модернизация установок для вытягивания монокристаллов методом Чохральского в режиме автоматического контроля диаметра слитка [Текст] / А. Г. Аванесов, В. В. Галуцкий, В. А. Лебедев, А. Л. Михайленко, В. Ф. Писаренко, А. В. Саакян, Е. В. Строганова и др. // Тезисы докладов X семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных

- сред», Краснодар, 6–11 июня 2004 г. – Краснодар : ООО «Просвещение – Юг», 2004. – С. 90–94.
23. Yakovenko, N. A. Method of control of the melt's composition in the growth of stoichiometric lithium niobate's single crystals for PPLN / N. A. Yakovenko, V. V. Galutsky, E. V. Stroganova [et al.] // Proceedings of ISMTII. – 2009. – 29 June – 2 July. – St.-Petersburg. – P. 3–219–3–223.
 24. Галуцкий, В. В. Использование температурного ПИД-регулятора при выращивании концентрационно-профилированных кристаллов ниобата лития [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова, А. Ю. Прытков // Актуальные вопросы развития современной науки, техники и технологий : I Всероссийская научно-практическая (заочная) конференция 15–31 декабря 2009 г. – М. : Издательско-полиграфический комплекс Независимого Исследовательского Института Развития Рыночных Реформ, 2009. – С. 44–46.
 25. Galutskiy, V. V. Sensitizing laser crystals with gradient of dopants concentration / V. V. Galutskiy, E. V. Stroganova, N. A. Yakovenko // 14-th International Conference on Laser Optics «LO – 2010». – St.-Petersburg, 2010. – 28 June – 2 July. – WeW1. – P. 15.
 26. Brik, M. G. Properties of the $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ crystals grown by guided reactor Czochralsky method / M. G. Brik, V. V. Galutskiy, B. V. Ignat'ev, A. L. Mikhailenko, V. A. Lebedev, E. V. Stroganova // Tucson. First Conference on Advances in Optical materials 2005. – Arizona, USA, 2005. – С. 32–34.
 27. Галуцкий, В. В. Пороговый эффект в формировании центров Cr^{3+} в кристаллах SLN с магнием [Текст] / В. В. Галуцкий, Б. В. Игнатьев, В. А. Лебедев, Е. В. Строганова [и др.] // Тезисы докладов XI семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 18–23 сентября 2005 г. – Краснодар : ООО «Биотех-Юг», 2005. – С. 82–83.
 28. Аванесов, А. Г. Широкополосная люминесценция хрома в стехиометрических кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ (Cr:SLN) [Текст] / А. Г. Аванесов, В. В. Галуцкий, Б. В. Игнатьев, В. А. Лебедев, А. Л. Михайленко, Е. В. Строганова // Тезисы докладов XI семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 18–23 сентября 2005 г. – Краснодар : ООО «Биотех-Юг», 2005. – С. 73–75.
 29. Галуцкий, В. В. Структурные, спектроскопические и люминесцентные исследования концентрационно профилированных кристаллов стехиометрического ниобата лития [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Тезисы докладов XII семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 1–7 октября 2006 г. – Краснодар : ООО «Просвещение – Юг», 2006. – С. 168–169.
 30. Галуцкий, В. В. Исследования профилированных монокристаллов, выращенных методом Чохральского с управляемым реактором [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Тезисы докладов XIII семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 30 сентября – 6 октября 2007 г. – Краснодар : ООО «Просвещение – Юг», 2007. – С. 75–77.

31. Строганова, Е. В. Спектроскопические исследования концентрационно-профилированных монокристаллов ниобата лития с хромом [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // Тезисы докладов конференции грантодержателей регионального конкурса Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края «Юг России» «Вклад фундаментальных исследований в развитие современной инновационной экономики Краснодарского края». – Краснодар: ООО «Просвещение-Юг», 2008. – С. 46–48.
32. Строганова, Е. В. Исследование фоторефракции градиентных кристаллов LiNbO_3 на длине волны 1053 нм [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // IV Международная конференция по фотонике и информационной оптике : сб. науч. тр. – М. : Типография НИЯУ МИФИ, 2015. – С. 54–55.
33. Stroganova, E. V. Temperature quenching of trivalent chromium luminescence in heterodesmic crystals / E. V. Stroganova [et al.] // XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. – Ekaterinburg; Zarechnyi; Russia. – 2004. – September 22–25. – P. 120–122.
34. Строганова, Е. В. Изучение влияния концентрационного профиля доноров и акцепторов на генерационные параметры твердотельных эрбиевых лазеров [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // Современные проблемы физики, биофизики и информационных технологий : Материалы Всероссийской заочной научно-практической конференции. – Краснодар : Краснодарский ЦНТИ – фил. ФГБУ «Российское энергетическое агентство», 2010. – С. 147–157.
35. Строганова, Е. В. Лазерные кристаллы с заданным распределением оптической примеси [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // Научно-техническая конференция-семинар по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ. – М. : Типография НИЯУ МИФИ, 2011. – С. 124–125. – ISBN 978-5-7262-1390-3.
36. Строганова, Е. В. Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с концентрационными профилями ионов Yb^{3+} и Er^{3+} [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // XII Международные научный конгресс и выставка «Интерэкспо ГЕО-Сибирь – 2016», Международная научная конференция «СибОптика» – 2016 г. – Новосибирск : Ред.-изд. отдел СГУиТ, 2016. – С. 9–14.
37. Строганова, Е. В. Квантовая эффективность продольной накачки в градиентных лазерных кристаллах [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике : науч. сессия НИЯУ МИФИ. – М. : Типография НИЯУ МИФИ, 2012. – С. 96–97.
38. Строганова, Е. В. Моделирование тепловых полей в градиентных кристаллах для продольной накачки [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // Современные проблемы преобразования энергии и инфокоммуникационных технологий : Материалы Всероссийской заочной науч.-практ. конференции. – Краснодар : ООО «Просвещение – Юг», 2011. – С. 66–73.

39. Строганова, Е. В. Распределение электромагнитного поля продольной накачки в градиентном лазерном кристалле с двойным легированием ионами Er^{3+} и Yb^{3+} [Текст] / Е. В. Строганова, Н. Н. Налбантов, В. В. Галуцкий // III Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике : науч. сессия НИЯУ МИФИ. – М. : Типография НИЯУ МИФИ, 2014. – С. 97–98.
40. Строганова, Е. В. Сравнительные генерационные характеристики 1,5 мкм излучения в кристаллах Er, Yb:LiNbO_3 [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // XXII Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – Краснодар : ООО «ПринтТерра», 2016. – С. 243–250.
41. Галуцкий, В. В. Q-фактор в градиентных кристаллах [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Научно-техническая конференция-семинар по фотонике и информационной оптике НИЯУ МИФИ. – М. : Типография НИЯУ МИФИ, 2011. – С. 155–156. – ISBN 978-5-7262-1390-3.
42. Галуцкий, В. В. Функциональные элементы на основе градиентного PPLN [Текст] / В. В. Галуцкий, Е. В. Строганова [и др.] // Международный конгресс «Интерэкспо ГЕО-Сибирь». – Новосибирск : Ред.-изд. отдел СГУиТ, 2015. – Т. 1. – С. 95–100.
43. Способ выращивания монокристаллов с заданным распределением примесей по его длине: пат. № 24026446 Рос. Федерация, МПК (51) С30В 15/20, С30В 15/02, С30В 15/12 / Галуцкий В. В., Строганова Е. В. ; опубл. бюл. № 30 (2010).
44. Строганова, Е. В. Расчет спектрально-кинетических параметров оптических центров с сильным пересечением полос люминесценции [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] : Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013617063.
45. Монокристаллический материал с неоднородным распределением оптических примесей для активного лазерного элемента : пат. № 2591253, заявка № 2015116782, приоритет изобретения 30 апреля 2016 г. Рос. Федерация / Строганова Е. В., Галуцкий В. В., Налбантов Н. Н., Цема А. А., Яковенко Н. А. ; опубл. бюл. № 20 (2016).
46. Строганова, Е. В. Интерактивный комплекс расчета тепловых и генерационных параметров в градиентных лазерных кристаллах [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] : свидетельство регистрации программы для ЭВМ № 2012618765.
47. Монокристаллический материал для дискового лазера : пат. № 2591257, заявка № 2015116783, приоритет 30 апреля 2016 г. Рос. Федерация / Строганова Е. В., Галуцкий В. В., Ткачев Д. С., Яковенко Н. А. ; опубл. бюл. № 20 (2016).

Цитированная литература

1. Крупенин, В. Л. Кристаллы ниобата лития – обеспечение телекоммуникаций // «Современные наукоемкие технологии» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.top-technologies.ru/ruarticle/view?id=25309>.
2. Кузьминов, Ю. С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики [Текст] / Ю. С. Кузьминов. – М. : Наука, 1975. – 224 с.
3. Сидоров, Н. В. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны [Текст] / Н. В. Сидоров [и др.]. – М. : Наука. – 2003. – 250 с.
4. Палатников, М. Н. Радиационная стойкость нелинейно-оптических кристаллов ниобата лития, легированных Y, Gd, и Mg [Текст] / М. Н. Палатников [и др.] // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 8. – С. 880.
5. Okhrimchuk, A. G. Femtosecond laser writing in the monoclinic $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}^{3+}$ crystal / A. G. Okhrimchuk [et al.] // Optical Materials. – 2015. – V. 43. – P. 1–5.
6. Романов, А. Н. Широкополосная ИК-фотолюминесценция легированного висмутом иодида TlCdI_3 / А. Н. Романов [и др.] // Химическая физика. – 2017. – Т. 36. – № 1. – С. 27–31.
7. Sgibnev, Y. M. Luminescence of silver clusters in ion-exchanged cerium-doped photo-termo-refractive glasses / Y. M. Sgibnev, N. V. Nikonorov, A. I. Ignatiev // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 176. – P. 292–297.
8. Klyukin, D. A. Formation of luminescent and nonluminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: the role halogenides / D. A. Klyukin [et al.] // Optical Engineering. – 2016. – V. 55. – № 6. – P. 067101.
9. Obraztsov, P. A. Multi-gigahertz repetition rate ultrafast waveguide lasers mode-locked with graphene saturable absorbers / P. A. Obraztsov [et al.] // Laser Physics. – 2016. – V. 26. – № 8. – P. 084008.
10. OXIDE: [сайт]. URL: <http://www.opt-oxide.com/en/singlecrystals/s-products/sln/>.
11. CASTECH: [сайт]. URL: http://www.castech.com/products_detail/productId=108.html.
12. Gooch & Housego. Enabling Photonic Technologies: [сайт]. URL: <https://goochandhousego.com/product-categories/In-wafers/>.
13. Altechna: [сайт]. URL: http://www.altechna.com/product_details.php?id=259&product_name=LiNbO3.
14. EKSMА OPTICS: [сайт]. URL: <http://eksmaoptics.com/nonlinear-and-laser-crystals/nonlinear-crystals/lithium-niobate-linbo3-crystals/#attributes>.
15. Tsai, C. B. Zone-levelling Czochralski growth of MgO-doped near-stoichiometric lithium niobate single crystals / C. B. Tsai, Y. T. Hsia, M. D. Shih // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 275. – P. 504–511.
16. Method of producing single crystals of homogeneous impurity composition. JP 56114894 A, 09.09.1981 / K. Susumu, M. Shin-Taro, S. Ya-Sutaka : [abstract].

17. Gektin, A. Continuous growth of large halide scintillation crystals / A. Gektin, V. Goriletskiy, B. Zaslavskiy // H. J. Scheel, P. Capper (Eds.), *Crystal Growth Technology. From Fundamentals and Simulation to Large-scale Production*, Wiley, Weinheim. – 2008. – P. 353–378.
18. Способ получения монокристаллов : пат. № 2293146 Рос. Федерация. МПК (7) C30B 15/20, C30B 15/12 [Текст] / Лебедев В. А. ; опубли. бюл. № 4 (2007).
19. Volk, T. R. A new optical damage resistant impurity in lithium niobate crystals: Indium / T. R. Volk, N. M. Rubinina // *Ferroel. Letts.* – 1992. – V. 14. – P. 37.
20. Kitamura, K. Stoichiometric LiNbO₃ single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system / K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi // *Journal of Crystal Growth.* – 1992. – V. 116. – P. 327–332.
21. Glass, A. M. The Photorefractive Effect / A. M. Glass // *Opt. Eng.* – 1978. – V. 17. – Issue 5. – P. 470.
22. Калинин, В. Т. Фундаментальные основы технологии высокосовершенных монокристаллов ниобата и танталата лития : аналитический обзор [Текст] / В. Т. Калинин, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников. – Апатиты : КНЦ РАН, 2005. – 13 с.
23. Сидоров, Н. В. Процессы разупорядочения в сегнетоэлектрических кристаллах и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света [Текст] / Н. В. Сидоров, В. Т. Калинин. – Апатиты : КНЦ РАН, 2001. – 158 с.
24. Палатников, М. Н. Спонтанная униполярность и аномалии диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и проводимости исходно полидоменных сильнолегированных кристаллов LiNbO₃:Zn [Текст] / М. Н. Палатников [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57. – Вып. 8. – С. 1515–1520.
25. McCumber, D. E. Theory of Phonon-Terminated Optical Masers / D. E. McCumber // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 134. – Issue A2. – P. A299–A306.