

ФГБОУ ВО «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Хаммуд Алаа

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА БАРИЯ-ВИСМУТА – МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ
ЛАЗЕРНОЙ И НЕЛИНЕЙНОЙ СРЕДЫ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, доцент Исаев В. А.

Краснодар – 2020

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Исследования кристаллической структуры $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ и исследования спектральных – люминесцентных свойств Nd^{3+} : кристалл $\text{BaGd}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$	13
1.1. Кристаллическая структура и методы выращивания двойного молибдатов бария-висмута.....	13
1.2. Исследования материала молибдата бария-висмута для вынужденного комбинационного рассеяния.	37
1.3. Исследование спектральных свойств моноклинной структуры легированного кристалла $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$	39
1.4. Выводы к главе 1	46
Глава 2. Методики спектроскопических и структурных исследований.....	49
2.1. Методики спектроскопических исследований.....	49
2.2. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ.....	53
2.3. Выводы к главе 2.....	56
Глава 3. Исследование двойных молибдатов бария-гадолиния, бария-иттрий и барий-висмут как потенциальных активных сред для микрочиповых ВКР лазеров	58
3.1. Исследование структурного фазового перехода в $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ методом высокотемпературной КР-спектроскопии.....	58
3.2. Исследование двойных молибдатов бария-гадолиния, бария-иттрий и барий-висмут как потенциальных активных сред для микрочиповых ВКР-лазеров.....	62
3.3. Выводы к главе 3	67
Глава 4. Физико-технологические особенности выращивания методом вытягивания из собственного раствора-расплава и исследование спектральных – люминесцентных свойств полученных монокристаллов.....	68
4.1. Разработка методика выращивания кристалла двойного молибдатов бария-висмута и определены условия синтеза	68
4.2. Исследование оптических свойств полученных монокристаллов.....	81

4.2.1. Спектр пропускания кристаллов двойного молибдата бария-висмута.....	81
4.2.2. Спектрально – люминесцентные свойства кристалла: $\text{Nd}^{3+}:\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$, концентрация неодимом в кристалле 6 ат.%......	83
4.2.3. Спектрально – люминесцентные свойства кристалла $\text{Nd}^{3+}:\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$, концентрация неодимом в кристалле 2,42 ат. %	89
4.3. Выводы к главе 4.....	96
Заключение	98
Список цитированной литературы	100

Введение

Использование кристаллических материалов является одним из основных и важных способов генерации лазерного излучения. Расширение спектрального диапазона лазерного излучения является одной из приоритетных задач в квантовой электронике, где оно используется в широком круге областей: в медицинских целях, оптической локации, адаптивной оптике, при обработке материалов и т. д., поэтому генерация лазерного излучения оказывает существенное влияние на современные научные и технические приложения.

Эффект вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) дает эффективный и относительно простой способ получения новых длин волн лазерного излучения. В настоящее время оксидные монокристаллы интенсивно изучаются как активные рамановские среды [1], среди множества последних следует выделить вольфраматы и молибдаты с хелитовой или шеелитоподобной структурой: они позволяют инвертировать длину волны твердотельных импульсных лазеров с эффективностью в десятки процентов как при длительности нано, так и пикосекундных импульсов [1,2].

В последнее время проведено исследование интегрального сечения ВКР на кристаллических образцах с различными квазимолекулярными ионами: (MoO_4) , (IO_3) , (BrO_3) , (NO_3) , (CO_3) , (SiO_4) , (WO_4) , (PO_4) , (NbO_3) . Эти исследования подтвердили, что максимальную интегральную интенсивность ВКР имеют кристаллические материалы с максимальным размером квазимолекулярного комплекса [3].

Монокристаллы двойного молибдата и вольфрамата являются известными многофункциональными лазерными и нелинейными средами [4,5]. Эти соединения являются производными CaWO_4 со структурой шеелита, где ионная пара $\text{M}^{2+}\text{T}^{3+}$ замещает два иона Ca^{2+} , или тройная и ионная вакансия $\text{M}^{2+}\text{T}_2^{3+}$ замещает четыре иона Ca^{2+} , а вольфрам может быть заменен молибденом. Кристаллы $\text{MT}(\text{XO}_4)_2$ (где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{T} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Bi}$; $\text{X} = \text{W}, \text{Mo}$) и $\text{BaT}_2(\text{MoO}_4)_4$ – где $\text{T} = \text{Gd}, \text{Nd}$, легированные различными трехвалентными

лантаноидами, известны как высокоэффективные лазерные среды [4,6]. Некоторые из этих кристаллов, такие как $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaBi}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4)_2$, $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$, также демонстрируют значительный эффект ВКР, и они являются перспективными активными средами [5,7].

При практической реализации ВКР-устройств рамановский и саморассеивающий лазеры представляют значительный интерес благодаря их компактности, простоте конструкции и, как следствие, высокой надежности и низкой стоимости конечного устройства. В настоящее время рамановские лазеры средней и высокой мощности с энергией импульса 0,025 – 15 мДж разработаны на основе неодимовых лазерных сред и кристаллов вольфрамата и молибдата, обладающих эффектом вынужденного комбинационного рассеяния [1,8,9]. Наряду с этим, внимание обращает идея создания лазеров комбинационного рассеяния с малой мощностью в конфигурации с микрочипом, с уникальными характеристиками, присущими лазерам с микрочипом: длительностью субнаносекундного импульса и высокой частотой повторения (до сотен КГц), высоким качеством луча (коэффициент качества луча $M^2 \approx 1$) [10]. Например, были исследованы комбинационные лазеры на микрочипах на основе кристаллов $\text{Nd}:\text{LSB}$ и $\text{Nd}:\text{YAG}$ с пассивным переключением добротности на $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$ [11,12]. В качестве КР (комбинационного рассеяния) среды использовали пластины толщиной 2 мм из кристаллов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$. Эффективность преобразования энергии накачки в стоксовую составляющую достигала 8%, а длительность стоксовых импульсов составляла 48 – 118 пс, с пиковой мощностью до 48 КВт. Для дальнейшего развития таких устройств, реализация КР преобразования в самой среде усиления лазера на микрочипе привлекательна, но для нее требуется активная среда со специальными свойствами лазера (высокая квантовая эффективность и сильное поглощение на длине волны накачки), и в то же время с полосами с высоким сечением в КР спектре. Обнаружены такие свойства в шеелитоподобной двойных молибдатных кристаллах с формулой $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ – где $R = \text{Ce} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Bi}$, кристаллическая структура этих соединений представлена слоями $[\text{R}_2\text{O}_2]$ и многогранников BaO_{10} , окруженных

изолированными тетраэдрами MoO_4 , возможность взаимного изоморфного замещения ионов R^{3+} в этих соединениях позволяет получать высококонцентрированные лазерные среды с концентрацией активных центров до 100 ат. % (Например, $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$) [13].

Недавно обнаружено новое соединение $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ с шеелитоподобной структурой [13]. Поскольку ионы Bi^{3+} могут быть заменены трехвалентными активными ионами редкоземельных элементов, $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ можно рассматривать в качестве потенциального лазерного материала. Он кристаллизуется в моноклинной системе пространственной группы C2/c , кристаллическая структура вдоль оси z - а состоит из слоев единиц $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ и многогранников BaO_{10} , окруженных изолированными тетраэдрами MoO_4 [13], поэтому структура $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ упорядочена отдельными участками для катионов Ba и Bi . Известно, что упорядоченные моноклинные двойные молибдаты и вольфраматы по сравнению с неупорядоченными тетрагональными имеют более узкие полосы поглощения и люминесценции, и большие сечения поглощения и люминесценции примесных ионов, что важно для производства компактных твердотельных лазеров с диодной накачкой [14]. С другой стороны, наличие изолированных комплексов $[\text{MoO}_4]^{2-}$ в сочетании с тяжелыми и крупными катионами Ba^{2+} и Bi^{3+} позволяет нам прогнозировать узкие ширины линий и большие сечения внутренних колебаний анионного комплекса $[\text{MoO}_4]^{2-}$ в КР спектре, что предполагает значительный эффект (ВКР) в этой среде [15].

В настоящее время отсутствуют литературные данные о росте объемных монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, которые необходимы для проведения оптических и спектральных исследований.

Таким образом, разработка методики выращивания объемных монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, как номинально чистых, так и легированных редкоземельными элементами, исследования их спектральных свойств имеет важное значение для их дальнейшего применения в различных областях (науки и техники). Все вышесказанное обосновывает актуальность выбранной темы исследования.

Целью диссертационной работы являлось:

разработка методики выращивания монокристаллов двойного молибдата бария-висмута и исследования оптико-физических свойств полученных кристаллов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Разработать методику выращивания образцов номинально чистых и легированных Nd^{3+} оптических монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и исследовать оптические свойства (спектр пропускания) полученных номинально чистых кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$.

2. Исследовать спектрально-люминесцентные свойства кристаллов двойного молибдата бария-висмута, легированных Nd^{3+} ионами с разными концентрациями в кристалле.

3. Исследовать структурно-фазовый переход в соединения $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ методом высокотемпературного комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии) и сравнить КР спектры соединений двойных молибдатов $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (где $R = \text{Bi}, \text{Y}, \text{Gd}$).

4. Оценить возможность синтеза кристалла $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ при использовании в качестве растворителя оксида молибдена.

Научная новизна работы

1. Впервые разработана методика синтеза кристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$;
– впервые в мировой практике синтезированы кристаллы $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ с концентрациями Nd^{3+} в кристалле: 6 ат. % ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$);

– впервые исследованы спектр пропускания полученных номинально чистых кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$.

2. Впервые исследованы спектроскопические характеристики кристалла $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ (спектры поглощения и люминесценции, кинетики затухания

люминесценции), с помощью теории Джадда-Офельта рассчитаны параметры интенсивности Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 .

3. Методами дифференциального термического анализа, высокотемпературного комбинационного рассеяния впервые построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4\text{--Y}_2(\text{MoO}_4)_4$, исследована зависимость положений колебательных полос в спектрах КР $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ от температуры, проведено исследование спектров КР монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ (ВВiМ), $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ (ВGМ) и твердофазного спеченного соединения $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ (ВYМ);

– проведен рентгено-фазовый анализ спеченных порошков ВGМ, ВYМ и ВВiМ.

4. Впервые проведены эксперименты по синтезу и выращиванию кристалла ВYМ с помощью растворителя MoO_3 , которые показали, что в процессе роста происходит обратимый переход из моноклинной фазы в высокотемпературную модификацию соединения неизвестной структуры и разложение его в твердой фазе. Это указывает на тот факт, что монокристаллы ВYМ не могут быть выращены, что делает невозможным выращивание монокристалла по разработанной методике.

Методика и практическая значимость

– разработано дополнительное устройство (ростового узла), позволяющее получать монокристаллы двойного молибдата бария-висмута;

– получены легированные кристаллы при различных концентрациях Nd^{3+} в кристалле (6 ат.% ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)), что позволяет детально и точно изучить влияние Nd^{3+} ионов на кристаллическую решетку, и, соответственно влияние на лазерную генерацию;

– результаты исследований спектральных – люминесцентных свойств $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, применение теории Джадда-Офельта, определение оптических свойств этих кристаллов, используются в учебном процессе при подготовке

магистров (физиков) и в научных программах, специализирующихся на изучении кристаллической структуры и лазерной генерации.

На защиту выносятся следующие положения и основные результаты:

1. Научно-обоснованная методика выращивания монокристаллов двойного молибдата бария-висмута, номинально чистого и активированного ионами Nd^{3+} , основанная на методе выращивания кристаллов из раствора-расплава:

– при использовании в качестве растворителя оксида молибдена получены высококачественные монокристаллы $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ (монокристаллические пластины без дефектов и без видимых центров рассеяния, пузырей, трещин) размером до $45 \times 20 \times 1,38 \text{ мм}^3$;

– кристаллы $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ имеют оптическое пропускание не менее 70% в диапазоне от 0,38 до 5,4 мкм (без учета отражений от поверхности образца).

2. Комплексные исследования спектральных–люминесцентных свойств $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ различной концентрации:

– при концентрации Nd^{3+} в кристалле 2,42 ат. % сечение поглощения на 805 нм составляет $5,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, время жизни люминесценции составляет 130 мкс, монокристаллы обладают низким эффектом тушения люминесценции. Параметры интенсивности Джадда-Офельта составляют $\Omega_2 = 9,278 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 5,663 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 3,913 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$;

– при концентрации Nd^{3+} в кристалле 6 ат. % сечение поглощения составляет $5,8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при 806,2 нм, время жизни люминесценции составляет $\tau_f = 82 \text{ мкс}$, и квантовая эффективность составляет 78%. Параметры интенсивности Джадда-Офельта составляют $\Omega_2 = 14,41 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 7,916 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\Omega_6 = 5,99 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

3. Исследование спектров комбинационного рассеяния синтезированных соединений $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (где $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$):

– в интервале температур 955 – 990 °С в $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ происходит разложение соединения в твердой фазе. Пиковые и интегральные сечения наиболее интенсивных полос в спектре комбинационного рассеяния

(около 850 см^{-1} и 950 см^{-1}) соединений $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (где $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$) сопоставимы по величине с поперечными сечениями вольфрамата бария – известного высокоэффективного кристалла для вынужденного комбинационного рассеяния.

– пиковые интенсивности колебаний около 850 см^{-1} уменьшаются с уменьшением радиуса и массы катиона R^{3+} . Лучевая стойкость для кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ составляет около 500 МВт/см^2 .

4. Выращивание кристаллов в системе $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ при использовании в качестве растворителя оксид молибдена затруднительно. Для выращивания необходим поиск растворителя, способного понизить температуру ликвидуса ниже $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты работы опубликованы в следующих научных изданиях:

Основные результаты диссертации обсуждались на следующих конференциях: XXV международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, Кубанский гос. ун – т, 2019, ISBN: 978-5-6043165-4-2; LXXXIII Международная научно – практическая конференция «Концепции современного образования: системные изменения и перспективные направления развития», Казань 29 апреля 2020 года, ISBN: 978–5– 6043626–7– 9; Международная научно – практическая конференция « Новая наука: История становления, современное состояние, перспективы развития», Пермь, 09 апреля 2020, ISBN: 978-5-907238-95-44; Междисциплинарность научных исследований как фактор инновационного развития: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Екатеринбург, 19 апреля 2020, ISBN: 978-5-907238-97-8.

Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из них 6 – в тезисах докладов конференций, 2 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 1 – в издании, входящем в Scopus.

Общая характеристика и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, состоящего из 99 наименований. Работа содержит 111 страниц, включая 46 иллюстраций и 12 таблиц.

Во введении кратко обосновывается актуальность выбранной темы, определяются цель работы, необходимые задачи для достижения поставленной цели, научная новизна работы, положения, выносимые на защиту и основные результаты, опубликованные работы, общая характеристика и объем работы.

В первой главе проводится обзор литературы. Рассматриваются кристаллическая структура двойного молибдата бария-висмута и свойства твердого раствора $\text{BaVi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ ($0,25 \leq x \leq 1$). Рассматривается фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Описываются три основных метода выращивания кристаллов $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$: метод Чохральского, метод BSSG, кристаллизация из раствора. Рассматриваются характеристики спектров комбинационного рассеяния молибдатов бария-висмута. Представлены детальные спектральные свойства кристалла Nd^{3+} : BGM. Сделаны выводы из литературного обзора.

Во второй главе излагаются методики спектроскопических исследований, показана схема и установки для исследования распределения Nd^{3+} вдоль образца кристаллической пластины, после этого приведена схема и методика исследования спектров КР при высоких температурах, затем описан способ проведения дифференциально-термического и рентгенофазового анализа.

В третьей главе представлены данные кривой ДТА $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ и спектр КР $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ при различных температурах, а также указана экспериментальная рентгенограмма спеченных порошков BGM, ВУМ и ВВиМ и эталонная картина BaGd_2 , после этого сравнительные параметры наиболее интенсивных высокочастотных КР полос соединений ВВиМ, BGM и ВУМ и ВКР – активной полосы $\nu_1 (A_g)$ BaWO_4 . Построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$. Лучевая стойкость для кристаллов $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ оценивалась примерно в 500 МВт/см^2 ;

В четвёртой главе излагаются методики проведения ростовых экспериментов, приведены разработанные автором методики выращивания монокристаллов двойного молибдатов бария-висмута, затем указана методика измерения теплового градиента в печи, которое проводилось с помощью платина-платинородиевой термопары типа В, приводятся результаты необходимых тепловых измерений, также указаны описан экспериментальный способ и условия для выращивания монокристаллов бария-висмута, легированных Nd^{3+} . Результаты экспериментов были представлены в таблице, полученные кристаллы с концентратами Nd^{3+} в кристалле: 6 ат.% ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), Представлены данные спектрально-люминесцентных свойств кристалла: $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Глава 1. Исследования кристаллической структуры $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ и спектрально – люминесцентных свойств кристаллов $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$

1.1. Кристаллическая структура и методы выращивания двойного молибдата бария-висмута

Моноклинные кристаллы двойных молибдатов относятся к пространственной группе $C2/c$. Размеры элементарной ячейки: $a = 5,317 (1)\text{\AA}$, $b = 12,875 (2)\text{\AA}$, $c = 19,390 (3)\text{\AA}$, $\beta = 101,512 (4)^\circ$, $V = 1327,1 (4)\text{\AA}^3$ и $Z = 4$ [13]. Численная коррекция поглощения осуществлялась с учетом цилиндрической формы кристалла. Позиции всех тяжелых (Bi, Ba и Mo) атомов были получены прямыми методами, а положение атомов кислорода в структуре были определены разностным методом Фурье. Все атомы занимают общие позиции (8f место), тогда как Ba(1) занимает 4e место. Заключительные циклы уточнения привели к окончательному индексу $R = 0,028$ [13].

Кристаллическая структура вдоль оси (a) на рисунке (1.1) состоит из слоев единиц [Bi – O] и единиц BaO_{10} , разделенных изолированным MoO_4 тетраэдров. Структура похожа на структуру шеелита типа ABO_4 . На рисунке (1.1b), показана структура моноклинного (пространственная группа $I2/b$) BiVO_4 [16], типичный пример шеелита, тип изменения параметров элементарной ячейки b и c в $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ по сравнению с BiVO_4 происходит из-за замещения Ba. Расширение звеньев [Bi – O] в обоих соединениях показывает присутствие флюоритообразных звеньев [Bi_2O_2], что продемонстрировано на рисунке (1.1c).

Наличие слоев изолированных полиэдрических единиц BaO_{10} в $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ является единственным структурным отличием. Bi(1) атомы в $\text{Bi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ связаны с восемью кислородами атома, образующие многогранник $\text{Bi}(1)\text{O}_8$. Образуются четыре короткие связи (2,287 – 2,436 \AA) с O(1), O(2), O(3) и O(7) с четырьмя относительно длинными связями (2,563 – 2,630 \AA) с O(2'), O(7'), O(8) и O(8') атомов (таблица 1.1).

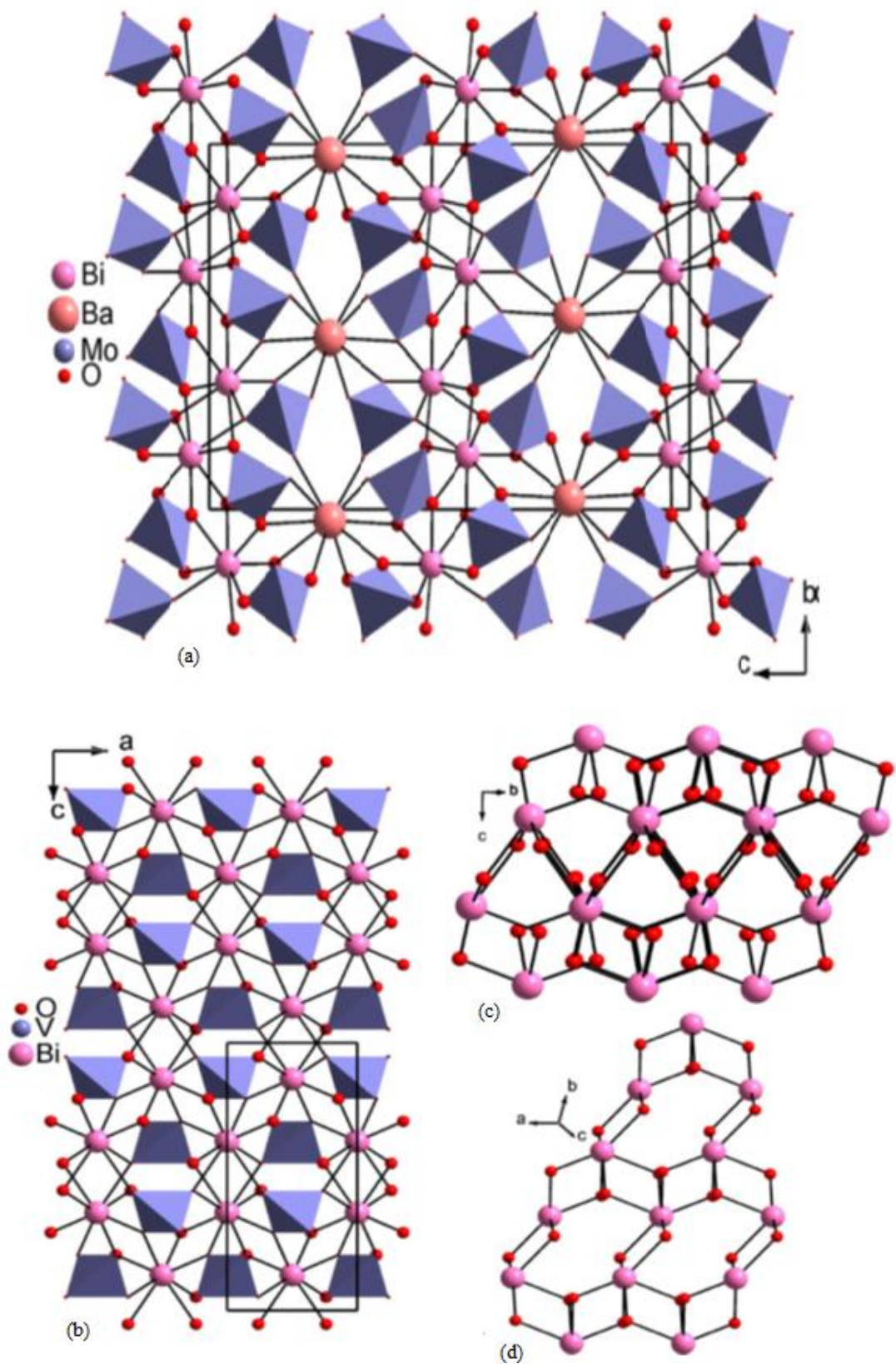


Рисунок 1.1 – Схематическое расположение атомов кристаллической структуры
 (a) $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ вдоль оси a . (b) BiVO_4 вдоль оси b . $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$. (c) BiMO_4 и (d)
 $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ [13].

Таблица 1.1 – Выбранные расстояния связи $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ [13].

Bi(1)–O(1)	2.382 (6)	Mo(2)–O(7)	1.838 (6)
Bi(1)–O(2)	2.436 (6)	Mo(1)–O(8)	1.794 (7)
Bi(1)–O(2')	2.571 (6)	Ba(1)–O(1) × 2	3.046 (6)
Bi(1)–O(3)	2.287 (7)	Ba(1)–O(3) × 2	2.963 (6)
Bi(1)–O(7)	2.569 (6)	Ba(1)–O(4) × 2	2.698 (7)
Bi(1)–O(7')	2.332 (6)	Ba(1)–O(5) × 2	2.682 (7)
Bi(1)–O(8)	2.563 (7)	Ba(1)–O(6) × 2	2.969 (7)
Bi(1)–O(8')	2.630 (7)	Mo(2)–O(3)	1.812 (6)
Mo(1)–O(1)	1.786 (6)	Mo(2)–O(4)	1.718 (7)
Mo(1)–O(2)	1.830 (6)	Mo(2)–O(5)	1.731 (7)
Mo(1)–O(6)	1.718 (7)		

Однако координация Bi(1) в этой структуре имеет четко выраженное многогранное расположение. Каждый атом Bi окружен восемью тетраэдрами MoO_4 . Mo(1)O_4 связывается с атомом Bi через атомы кислорода O(2), O(8), образуется симметрия их связанных атомов и O(1), в то время как у Mo(2)O_4 тетраэдры соединяются с Bi(1) через атомы O(3), O(7) и O(7'). Слои единиц $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ соединены с многогранниками BaO_{10} через Mo(2)O_4 .

Структура состоит из двух типов тетраэдров MoO_4 . Mo(1)O_4 и имеет расстояния связи в диапазоне (1,718 – 1,830Å), в то время как расстояния Mo(2)O_4 находятся в пределах (1,718 – 1,838Å). Тетраэдры MoO_4 не связаны друг с другом. Смещение атомов Mo из центра тетраэдров характеризуется разницей расстояний Mo – O. Атомы Ba(1) образуют многогранники BaO_{10} . Образуются четыре короткие связи с O(4) (2,698 (7) Å), O(5) (2,682 (7) Å) и их симметрия, связанные

атомы и шесть длинных связей с O(1) (3,046 (6) Å), O(3) (2,993 (6) Å), O(6) (2,969 (7) Å) и их симметрия. Атомы O(1) и O(6) и их связанные с симметрией атомы полиэдров BaO₁₀ связаны с тетраэдрами Mo(1)O₄, а атомы O(3), O(4) и O(5) и их атомы, связанные с симметрией, связаны с Mo(2)O₄ тетраэдрами.

Блоки BaO₁₀ связаны с тетраэдрами MoO₄ только через углы, что приводит к образованию пустых участков вдоль слоя, содержащего блоки BaO₁₀ Рисунок (1.1). Блоки BaO₁₀ связаны с Vi(1) через атомы O(1) и O(3).

Чтобы шире понять моноклинную структуру, в качестве иллюстрации можно привести кристаллическую структуру BaGd₂(MoO₄)₄, показанную на рисунке 1.2.

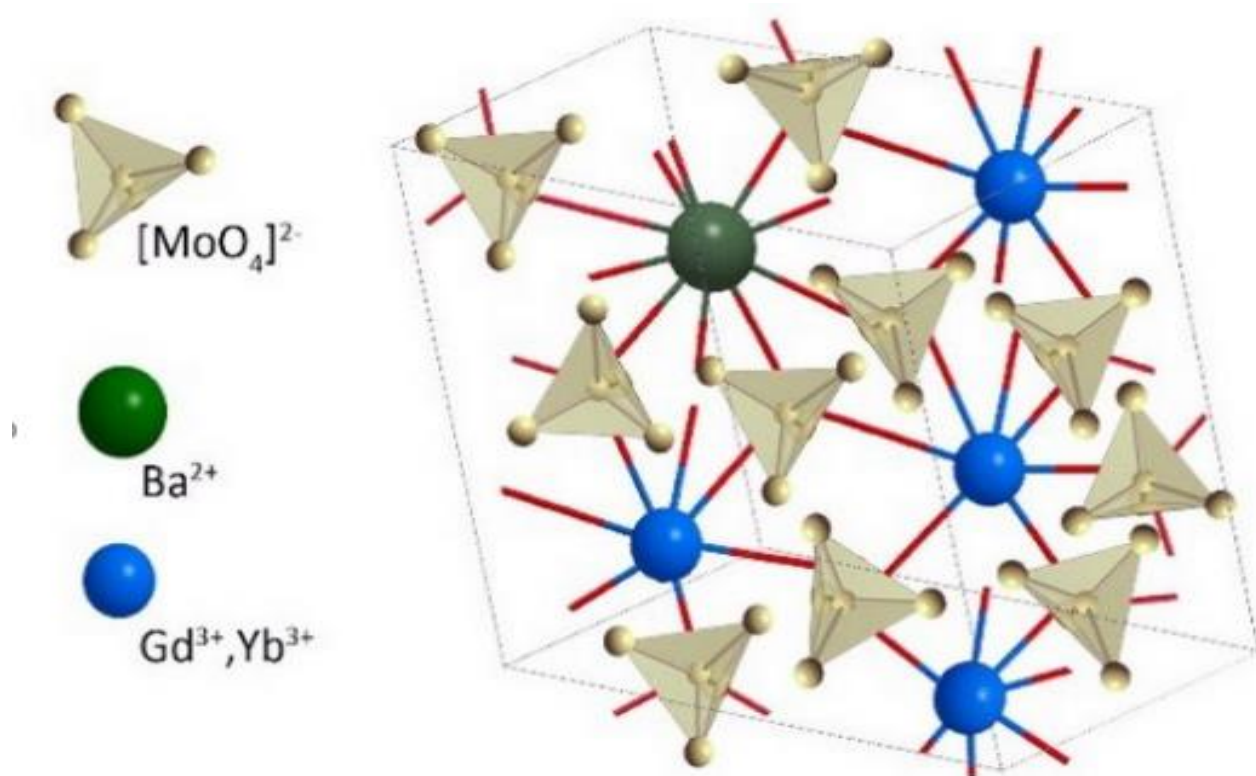


Рисунок 1.2 – Схематическое расположение атомов кристаллической структуры BaGd₂(MoO₄)₄ [17].

BaGd₂(MoO₄)₄ относится к моноклинной пространственной группе C2/c, Размеры элементарной ячейки $a = 5,2694(1)$, $b = 12,6659(4)$, $c = 19,4108(2)$ Ангстрем, $\beta = 91,504(2)$ градуса, $V = 1295.06(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ и $D-c = 5.599 \text{ г/см}^3$ [17].

Структура $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ состоит из тетраэдров MoO_4 , искаженных многогранников GdO_8 и ионов Ba^{2+} в десятикратной координации. Многогранники GdO_8 связаны вместе через совместное использование ребер, чтобы придать двухмерность слоям Gd. Тетраэдры MoO_4 , соединенные с атомами Gd, покрываются вверх и вниз по слою Gd через общие кислородные вершины, образуя, таким образом, новый слой Gd–Mo. Наконец, слои GdMo удерживаются вместе через перемычку многогранников BaO_{10} , образуя трехмерный каркас. Эта структурная характеристика приводит к расщеплению вдоль плоскости (001) [17].

Среди трех молибдатов висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ являются производными структурного типа флюорита. $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ имеет связанную с флюоритом сверхструктуру с незанятыми металлическими позициями: один из каждых девяти участков отсутствует [18-24]. $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ можно описать как дефектную структуру шеелита, в которой одна из каждых трёх позиций Bi является незанятой [25,26].

В обоих случаях незанятые позиции располагаются в упорядоченном порядке при комнатной температуре в бесконечных пазах Bi. Bi_2MoO_6 проявляет полиморфизм. Интересно, что высокотемпературная форма [27] является единственным производным флюорита среди трех молибдатов висмута без незанятых позиций. Bi_2MoO_6 был предметом значительного внимания и споров из-за его трехфазного полиморфизма [28].

Кристаллографические данные и детали сбора данных монокристаллов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Кристаллографические данные для $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ [13].

Эмпирическая формула	$\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$
Кристаллическая форма, цвет	Цилиндрический, бесцветный
Размер кристалла	0,086 мм × 0,131 мм × 0,248 мм
Сингония	Моноклинный
Пространственная группа	$C2/c$
Размеры элементарной ячейки	$a = 5,317 (1) \text{ \AA}$, $b = 12,875 (2) \text{ \AA}$, $c = 19,390 (3) \text{ \AA}$ и $\beta = 101,512 (2)^\circ$
Объем (Å^3)	1327,1 (4)
Молекулярный вес	1345.54
Плотность (расчетная) ($\text{г} / \text{см}^3$)	5,979
Z	4
F (000)	2071
Режим сканирования	Ω сканирования
Диапазон θ ($^\circ$)	3.16–27.95
Запись обратного пространства	$-6 \leq h \leq 7$, $-16 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 15$
Количество измеренных отражений	5684
Количество независимых отражений	1426 [$R(\text{int}) = 0.0443$]
μ (мм^{-1})	33,084
Количество уточненных параметров	36
$R(I > 4\sigma I) / R(\text{все данные})$	0,0286 / 0,0286
$WR(I > 4\sigma I) / R(\text{все данные})$	0,0693 / 0,0693
Макс / мин ($\Delta\rho$, $\text{E} / \text{Å}^3$)	1,093 / -2,765

Одним из наиболее широко используемых и эффективных методов определения и измерения кристаллической структуры является дифракция рентгеновских лучей (X-ray diffraction "X-RD"). Как известно, X-RD, методы рентгеновской дифракции представляют собой семейство неразрушительных аналитических методов, которые дают информацию о кристаллической структуре, химическом составе и физических свойствах кристаллических материалов. Эти методы основаны на наблюдении рассеяния интенсивности пучка рентгеновского излучения, падающего на образец, в зависимости от угла падения, рассеяния, поляризации, длины волны или мощности.

В работе [13] авторы исследовали порошковую рентгенограмму $\text{BaVi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$. Обнаружено, что параметр b мало отличается от порошковой рентгенограммы составов $x = 0,25; 0,50; 0,75$ и $1,0$ в твердом растворе, $\text{BaVi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$, которая была указана на рисунке (1.3). Параметры решетки, полученные из монокристалла, а также рентгеновские данные для состава, $x = 0$, $\text{BaVi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$, были использованы, чтобы соответствовать контуру для каждого образца порошка. Эволюция параметров элементарной ячейки A и C для составов в твердом растворе показана на рисунке (1.4). Параметр элементарной ячейки a уменьшается с увеличением содержания вольфрама. Параметр c показывает увеличение с повышением x [13].

Объем уменьшается с увеличением замещения вольфрама вследствие меньшего размера ионов W^{6+} по сравнению с Mo^{6+} . Составы за пределами $x = 1$ указывают на появление нескольких фаз. При наблюдении порошковой рентгенограммы состав $x = 1,25$, основная фаза соответствовала $\text{BaVi}_2\text{Mo}_{2.75}\text{W}_{1.25}\text{O}_{16}$, в то время как второстепенные примесные фазы были связанные с молибдатом висмута, $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ [29] и висмутом вольфрама, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ [30] рисунке (1.3). Тем не менее, второстепенные фазы не исчезают даже при длительном нагревании, что позволяет предположить пределы твердого раствора между $x = 1$ и $0,25$. В структуре типа шеелита CdMoO_4 замена W на место Mo приводит к образованию вольфрамита [31]. Регулярная тетраэдрическая

координация для атомов В-сайтов превращается в октаэдрическую, и в структуре присутствуют волнообразные цепочки октаэдров MoO_6 и WO_6 с общим ребром.

Данные порошковой дифракции рентгеновских лучей всех фаз собирали при комнатной температуре на дифрактометре Philips X PertPro, используя CuK -излучение, Данные были собраны в диапазоне углов $3^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0,01^\circ$. Данные дифракции рентгеновских лучей были уточнены с помощью анализа профиля Le Bail с использованием рентгеноструктурного анализа монокристаллов JANA2000 [32]. Данные собирали на дифрактометре Bruker Axs SMART APEX CCD [33,34] с расстоянием между кристаллом и детектором 6,06 см, на основе трех наборов прогонов, охватывающих всю сферу обратного пространства с каждым набором под разным углом φ ($\varphi = 0, 90$ и 180°). Кристаллографические данные и детали сбора данных монокристаллов приведены в таблице 1.1.

Является интересным тот факт, что $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$, W^{6+} сохраняет свою тетраэдрическую координацию внутри домена, отражая порошковым рентгеновским излучением узоры, показанные на рисунке (1.3), которые не демонстрируют изменений.

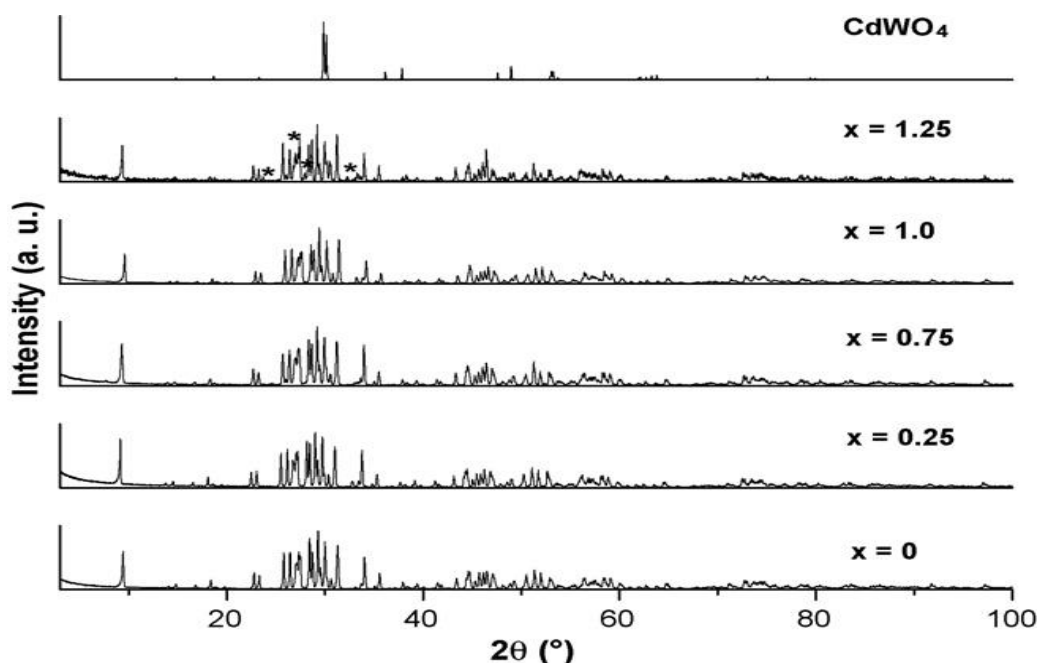


Рисунок 1.3 – Рентгенограммы различных составов твердого раствора $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ и CdWO_4 . Отражения помеченные для $x = 1,25$ принадлежат примесям [13].

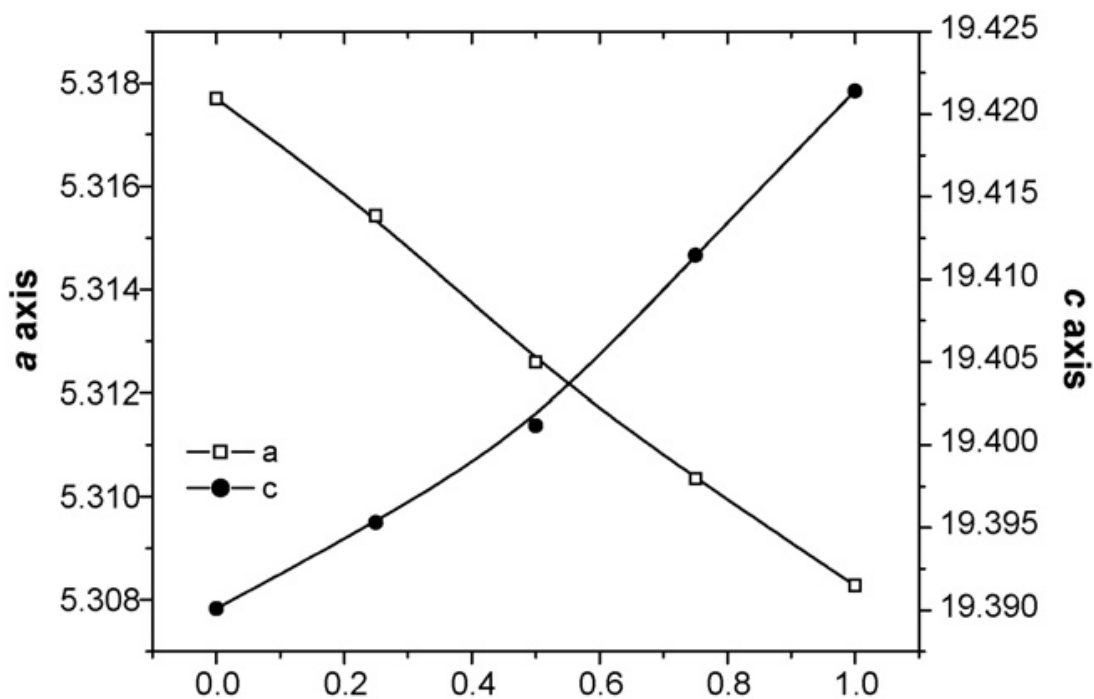


Рисунок 1.4 – Изменение параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора в $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ [13].

Кроме того, структура вольфрамата кадмия (рисунок 1.3) очень отличается от таковой для фаз в твердом растворе $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$. Увеличение содержания вольфрама приводит к появлению нескольких других фаз, однако, доминирующая фаза соответствует фазе $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$.

В работе [13] спектры поглощения твердых растворов $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ в ультрафиолетовой и видимой областях диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35. Результатом термогравиметрического анализа $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ стало получение данных об отсутствии снижения массы образца при его нагревании в диапазоне температур от комнатной до 600 °С.

Диапазоны ультрафиолетового спектра твердого раствора $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ показаны на рисунке (1.5). Для получения точных значений границ недопустимой зоны от краев поглощения применялась точка перегиба, которая определялась минимумом первой производной спектра поглощения. Границы недопустимой зоны составляют $3,23 \pm 0,02$ эВ для $x = 0,25, 0,50, 0,75$ и 1,0 в твердом растворе $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$.

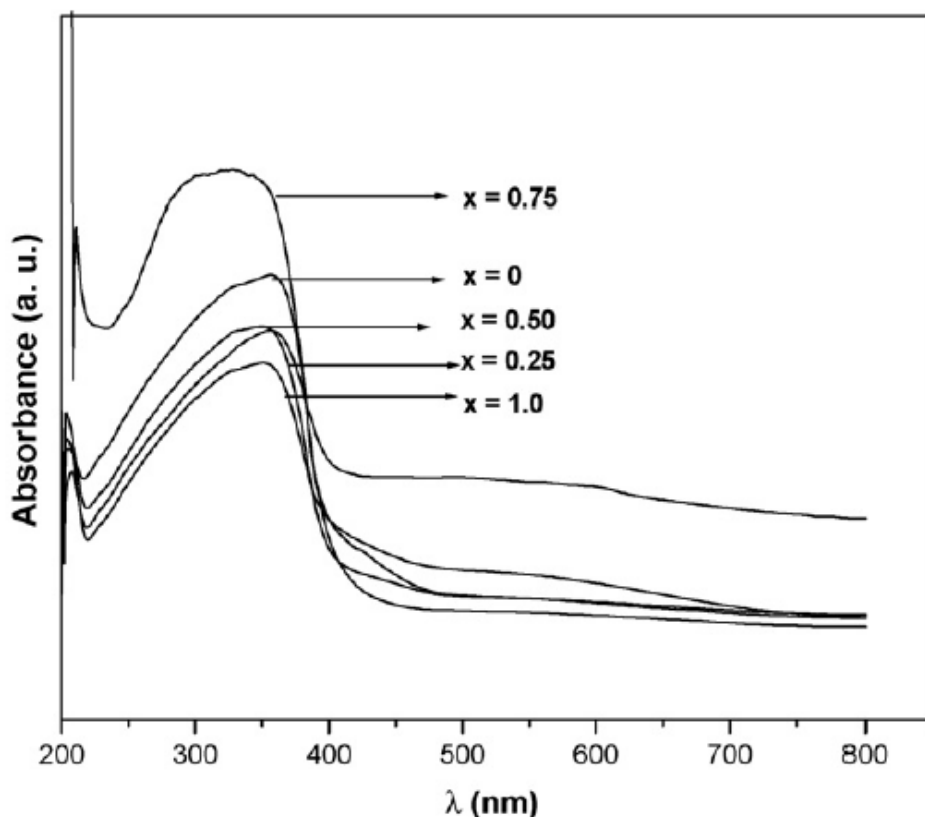


Рисунок 1.5 – Спектры поглощения твердых растворов $\text{BaVi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ в ультрафиолетовой и видимой областях [13].

Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ позволил наблюдать процесс образования $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$ при взаимодействии $\text{BaMoO}_4 - \text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Результаты проведенного анализа соответствуют опубликованными ранее результатам в исследования [36,37], а также по числу и положению пиков [38,39].

В работе [40] результаты были получены в соответствии со следующими практическими этапами: во-первых, образцы $(100 - x)\text{BaMoO}_4 - x\text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$ с составами $x = 0 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 47,5 ; 50 ; 52,5 ; 55 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 ; 97,5 ; 100$, были получены из смесей соответствующих пропорций. Во-вторых, порошки BaCO_3 (99,9%), Vi_2O_3 (99,999%) и MoO_3 (99,95%) с помощью твердофазной реакции, партиями по 5 г каждый, были отожжены 500°C в течение 48 часов. Полученные фазы были идентифицированы с помощью рентгеновского излучения методом порошковой дифракции (XRD) на SHIMADZUXRD-7000,

рефрактометром с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Фазовая диаграмма изучена методом дифференциально-термического анализа (ДТА) Q-1500D F.Paulik, J.Paulik and L. Erdey. Печь была оснащена 24-bit ADC для термопары и ПК- на основе программного обеспечения. Скорость нагрева и охлаждения составляла $10\text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$, каждый образец был отобран в течение как минимум двух циклов нагрева и охлаждения. Монокристаллы, были выращены при внезапной кристаллизации в установке роста кристалла (используемый метод BSSG и полученные кристаллы будут обсуждаться позже). Осевой температурный градиент ростовой печи был $2\text{ }^\circ\text{C см}^{-1}$. Около 150 г партии с составом $40\text{BaMoO}_4 - 60\text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$ предварительно спекали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 часов и загружали в чистую ампула из плавленного кварца с толщиной стенки 2 мм, внутренним диаметром 25 мм, а длиной 200 мм. Температура печи, измеренная в нижней точке амплитуды, поднялась до $760\text{ }^\circ\text{C}$ и держалась в течение 24 часов, а температура охлаждения $4\text{ }^\circ\text{C/сутки}$. После трехнедельного процесса роста печь была охлаждена до комнатной температуры со скоростью $50\text{ }^\circ\text{C/ч}$, полученные монокристаллы были отделены механически от затвердевшего материала. Используя метод дифференциально-термического анализа, была построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$, представленная на рисунке 1.6.

Диаграмма указывает на инконгруэнтный тип плавления соединения $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$.

Рентгеноструктурный анализ показал образование трёх различных фаз в системе $\text{BaMoO}_4 - \text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$ в зависимости от состава. Когда $x = 0$; 50 и 100, чистые фазы тетрагонального BaMoO_4 , моноклинный $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и моноклинная $\text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$ были определены соответственно. Полученные дифракционные изображения были согласованы с опубликованными данными, и не наблюдалось никаких дополнительных пиков, указывающих на то, что твердофазная реакция была почти завершена. Для составов $0 < x < 50$ и $50 < x < 100$, была получена двухфазная смесь соответствующего конечного элемента и промежуточного соединения $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$.

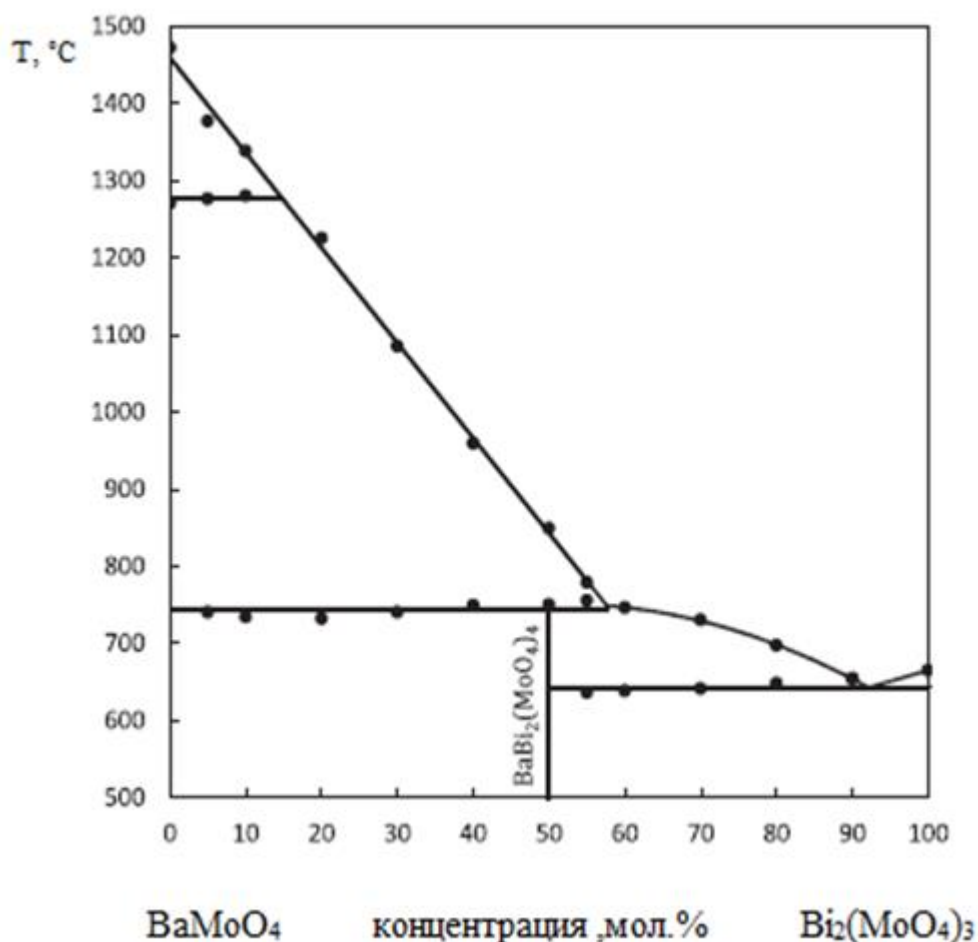


Рисунок 1.6 – Фазовая диаграмма системы BaMoO₄ – Bi₂(MoO₄)₃ [40].

Известно, что образование участков твердых растворов в границах концевых элементов и промежуточного соединения, характерное для систем BaMoO₄ – T₂(MoO₄)₃, имеет место в T = Sm, Nd, La [41]; Lu [42]; Gd [43]. Можно сделать вывод, что в системе BaMoO₄–Bi₂(MoO₄)₃, области твердых растворов исчезающе узки, по крайней мере, для твердофазного синтеза при 500 °С, так как для x = 2,5 ; 47,5 ; 52,5 и 97,5 композиций, наиболее интенсивные пики смежных фаз отчетливо наблюдались на дифракционных картинах, и не было никакого смещения положений пиков до 80° значений 2θ из-за изменения параметров элементарной ячейки.

Фазовая диаграмма на рисунке 1.6 показывает плавление, определенное точками чистых фаз BaMoO₄ и Bi₂(MoO₄)₃ как 1472 ± 10 °С и 665 ± 5 °С соответственно, то есть в соответствии с ранее опубликованными данными

[42,44]. Пики, связанные с полиморфным переходом BaMoO_4 [45], были обнаружены на кривых ДТА составов $x = 0,5$ и 10 при 1275 ± 5 °С при нагревании и при 1254 ± 5 °С при охлаждении, демонстрируя эффект гистерезиса фазового перехода в твердом состоянии. Было установлено, что $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ плавится не конгруэнтно. Пики, связанные с разложением $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, наблюдались на кривых ДТА композиций $0 < x \leq 55$ и не конгруэнтных. Точка плавления была определена как 743 ± 15 °С. Позиция паратактической точки была найдена в $x = 58 \pm 2$. Температуру и положение эвтектики между $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ определяли как 642 ± 15 °С и $x = 92 \pm 2$ °С [40].

Основные методы выращивания кристаллов бария - висмута

Метод кристаллизации, **во-первых**, метод Чохральского, разработанный Чохральским в 1916 г. является крайне удобным для кристаллизации многих интерметалликов. Чохральский изобрел этот простой метод роста кристаллов во время экспериментов скорости кристаллизации металлов. Идея этого метода основывается на вытягивании волокон разных металлов из их расплавов. Полученные таким образом металлические проволоки оказались монокристаллами. Результат эксперимента Чохральского опубликован в 1918 году [46]. Эта новая техника позволила ему получить качественные монокристаллы чистых металлов, таких как Sn, Pb, Zn, выращенные в воздухе. Позднее этот метод был принят для выращивания кристаллов полупроводников и оксидов для электронного применения. Более того, модифицированный метод Чохральского позволил получить монокристалл интерметаллических соединений, содержащий даже очень реакционноспособные компоненты, чувствительные к кислороду и другим загрязнениям. После отделения растущего кристалла от воздуха с помощью камеры роста применяют защитную атмосферу инертного газа, например, аргона. Применение дополнительной камеры позволяет нагревать исходные материалы в условиях динамического вакуума для удаления адсорбированных газов и дополнительно контролировать давление газа в процессе роста. Следующим источником возможного загрязнения кристалла

является контакт расплава с материалом тигля. Чтобы устранить эту проблему, можно использовать охлаждаемый водой холодный тигель или левитирующую катушку, разделенную на сегменты с соответствующим профилем [47]. Левитация слитка дополнительно позволяет избежать переноса тепла из расплава в тигель и тем самым плавления материалов даже при высокой температуре плавления. Для исследования соединений, содержащих дорогостоящие благородные элементы, возможно снижение стоимости исходных материалов за счет уменьшения массы слитка. В работе [48] показано, что в модифицированном устройстве Чохральского можно извлечь монокристаллы из маленькой капли расплава (масса исходных материалов варьируется от 1 г до нескольких грамм). Полученные кристаллы имели диаметр около 2 мм и длину несколько см. Размер кристаллов, выращенных с использованием небольшого слитка, достаточен для базовых исследований. Тем не менее, существует метод Чохральского, ограничивающий рост из слитка, который плавится конгруэнтно. Существует несколько различных способов выращивания кристаллов интерметаллидов, описанных в литературе как, например, рост Бриджмена, и т. д. [49, 50]. Но часто масса слитка в несколько раз больше, чем описано выше в устройстве.

Метод Чохральского обладает несколькими особенностями, такими как:

- 1) извлечение кристалла в противоположном направлении к гравитации;
- 2) кристаллизованные материалы извлекаются из слитка, который плавится конгруэнтно (без разложения на различные фазы). Однако если на фазовой диаграмме разделение между температурой ликвидуса и перитектической линией узкое, то наблюдается кристаллизация искомого соединения [51];
- 3) самопроизвольное образование или использование неориентированного затравления. Чохральский погружал капилляр в расплав для самопроизвольного зарождения монокристалла. Однако самопроизвольное зародышеобразование также возможно путем образования шейки извлеченного кристалла, чтобы изолировать одиночное зерно. Это зерно расширилось бы в монокристалл во время процесса роста [48];
- 4) свободный рост, без напряжения, вызванного ограничениями тигля;

5) возможность применения защитной атмосферы;

б) сравнительно быстрый процесс получения кристаллов и возможность получения больших кристаллов, что является важным для процессов промышленного роста. Возможен контроль веса растущего кристалла.

Используемые в настоящее время методы позволяют контролировать рабочие параметры, такие как:

– мощность нагрева и температуру слитка, приводящие к изменениям, например, вязкости, поверхностного натяжения. Такие изменения влияют на диаметр кристалла и позволяют увеличить массу кристалла или ускорить процесс роста [51];

– скорость извлечения;

– вращение, которое влияет на поле температуры и концентрацию компонентов и форму фронта кристаллизации.

В рисунке (1.7) представлена блок-система управления выращиванием монокристалла: вытягивание монокристаллов из расплава методом «Чохральского», состоит в том, что небольшая мелкая монокристаллическая пластина, аккуратно вводится в расплав, а затем медленно вытягивается из расплава, с осуществлением контроля температуры расплава и скорости экстракции монокристалла. В процессе вытягивания верхней части конуса кристалла, его цилиндрической части и обратного конуса, система управления запрограммирована программным обеспечением, изменяющим скорость вытягивания и температуру кристалла. При управлении источником, камера с монокристаллическим ростом диаметром d и скоростью вытягивания V_z и вращающимся кристаллом (пластиной) W_z , расплавленным металлом в тигле с внутренним диаметром D вращается с угловой скоростью W_t . Управляемая компьютером скорость вытягивания кристалла V_z , вращение кристалла W_z , вращение тигля W_t контролируются через соответствующий привод [52].

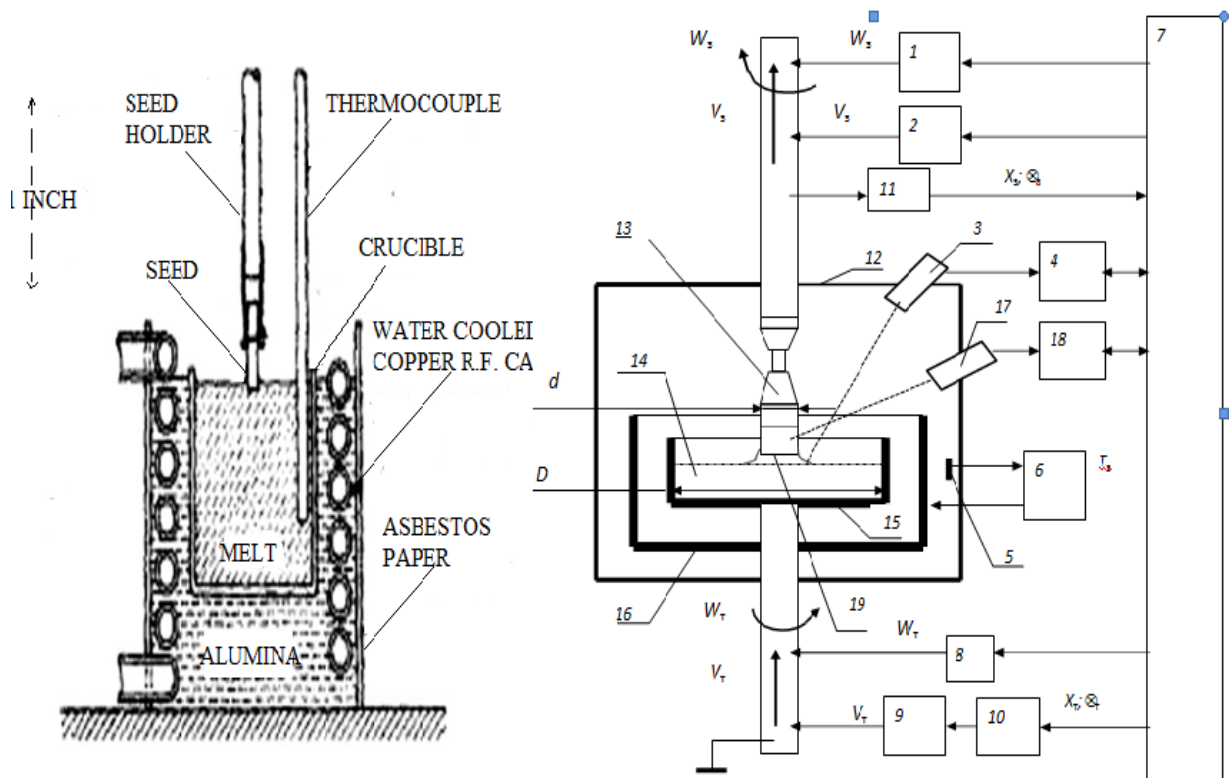


Рисунок 1.7 – Блок- система управления выращиванием монокристаллов по методу Чохральского [52].

На рисунки 1.7 основные детали: 1 – вращательное движение пластин; 2 – перемещение привода; 3 – оптическая система; 4 – мениск преобразователя изображений; 5 – датчик температуры; 6 – контроль температуры; 7 – компьютеры; 8 – вращение тигля привода; 9 – шаговый двигатель; 10 – блок управления шаговым двигателем; 11 – пластина энкодера; 12 – камера; 13 – бар; 14 – расплавленный металл; 15 – тигель; 16 – обогреватель; 17 – пирометр для измерения осевого градиента в твердом кристалле; 18 – осевой градиент цифрового компьютера; 19 – фронт кристаллизации кристалла температура расплав.

Во-вторых, техника выращивания кристаллов методом Бриджема-Стокбаргера ("Bottom seeded solution growth" (BSSG)). Механизм роста кристалла из расплава в контейнере с затравкой продемонстрирован ниже. Печь для роста

BSSG стехиометрических кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ была аналогична печи Бриджмена, как показано на рисунке (1.8).

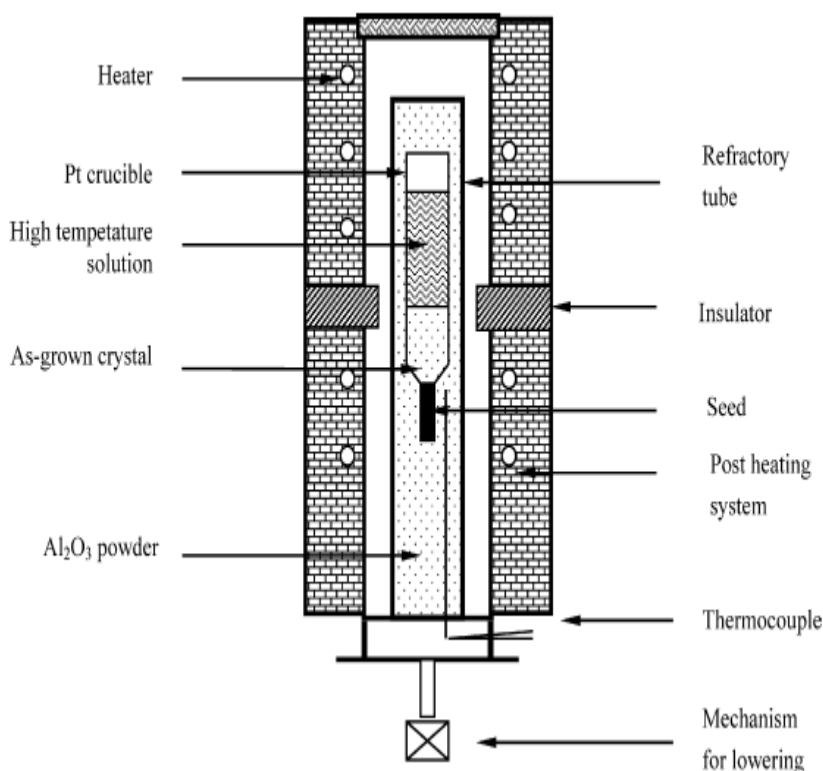


Рисунок 1.8 – Блок-схема печи BSSG [53].

Однако температурный градиент первого был больше, чем у последнего, чтобы предотвратить расплавление затравки. Температура печи контролировалась DWT-702 с контроллером пропорционального интегрального дифференциала (ПИД). Система электрического сопротивления была составлена из нагревателей MoSi_2 [53].

В Кубанском государственном университете авторами работы [40] с помощью устройства (рисунок приведен из статьи [53]), показанного на рисунке 1.8 для выращивания кристалла двойного молибдата бария-висмута по методу BSSG, были получены прозрачные желтоватые монокристаллы размером около 5 мм, которые были успешно выращены из высокотемпературного раствора (с составом $x = 60$ в образцы $(100 - x) \text{BaMoO}_{4-x} \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$) – рисунок. (1.9).

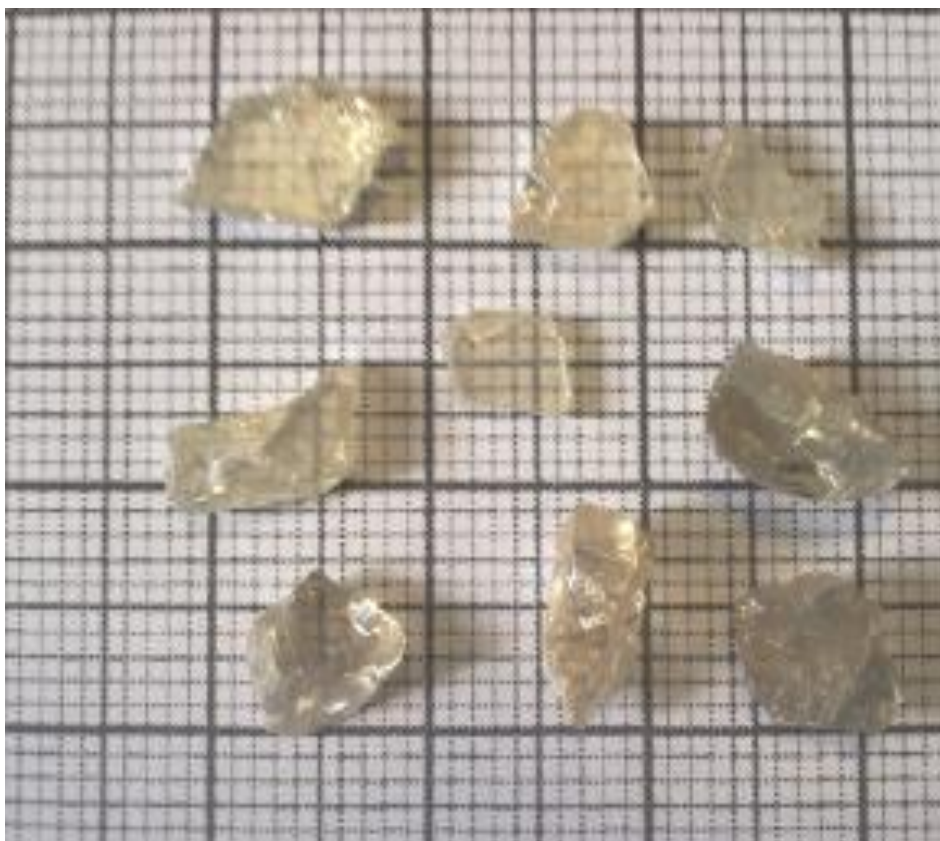


Рисунок 1.9 – Фото монокристаллов моноклинной $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$ [40].

Несколько кристаллов были измельчены в агатовой ступке, и рентгенофазовый анализ полученного порошка подтвердил, что кристаллы являются моноклинными $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Некоторые из кристаллов имели идеальные поверхности расщепления, которые хороши при изготовлении активных элементов для лазеров на микрочипах. Возможность выращивания кристалла $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$ из самофлюса является благоприятной, так как вероятность образования включения кристалла за счет примесей расплава в этом случае минимальна [40].

Интересно отметить: несмотря на то, что расплавы, содержащие барий, висмут и молибден, хорошо известны, как очень хорошие растворители, только небольшое растворение стенок ампулы из плавленного кварца наблюдалось после трех недель эксперимента по росту. По-видимому, это связано с тем, что в расплаве нет конвекции, которая имеется в методе BSSG.

Во-третьих, кристаллизация из раствора методом охлаждения. На рисунке 1.10 схематически изображен кристаллизатор, применяемый для выращивания кристаллов методом охлаждения из раствора [54].

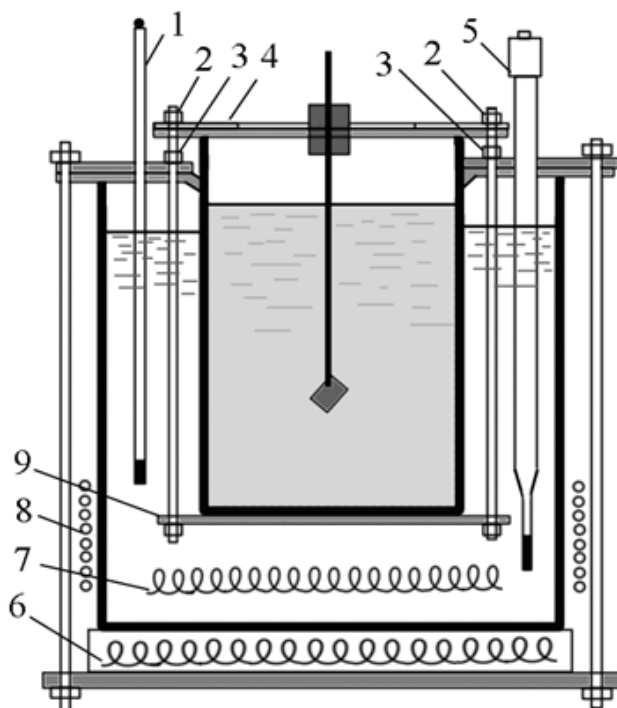


Рисунок 1.10 – Схема кристаллизатора для выращивания кристаллов из раствора, 1 и 5 – термометры, 2 – резьба шпилек, 3 – гайки, 4 – герметически закрытая крышкой, 6 и 7 и 8 – нагреватель, 9 – кювета помещенная на подставке в наполненный водою стеклянный сосуд (термостат).

В данный момент обсуждены некоторые общие аспекты кристаллизации раствора. Кристаллизация, как правило, является примером процесса разделения, в котором масса переносится из жидкой фазы (раствор или расплав) в твердый кристалл. Термодинамическая движущая сила зарождения и роста кристаллов – это превышение концентрации (пересыщение) раствора выше равновесия (насыщение). Как только происходит кристаллизация, устанавливается равновесие между кристаллами и остаточной жидкостью, причем баланс определяется растворимостью (концентрацией) и температурой. Сопротивления росту связаны с массопереносом в растворе и энергией, необходимой на

поверхности кристалла, чтобы поступающие молекулы ориентировались в кристаллическую решетку [55].

В этом способе кристаллы выращивают из водного раствора. Этот метод также широко практикуется для производства объемных кристаллов. Существует четыре основных типа роста:

- A. Низкий температурный рост раствора;
- B. Высокий температурный рост раствора;
- C. Гидротермический рост;
- D. Рост тел.

Кристаллизация раствора – сложный процесс, регулируемый различными параметрами. Первый – это растворимость, которая зависит от температуры и соответствующего насыщения [56]. Для большинства материалов растворимость увеличивается с температурой, что показано на рисунке (1.11).

После кристаллизации раствора, при постоянной температуре происходит испарение растворителя, достаточного для пересечения кривой насыщения. Сразу после пересечения кривой насыщения появляется метастабильная область, в которой спонтанное зародышеобразование невозможно из-за роли межфазной энергии, противоположной свободной энергии движущего объема.

В метастабильной области существует равновесие между процессами кристаллообразования и дисперсии. Выше следующей линии насыщения, называемой перенасыщением, кристаллы могут образовываться спонтанно (гомогенно). Во время кристаллизации кристаллы выращиваются из растворов с концентрациями, превышающими уровень насыщения на кривых растворимости. После образования зародышей кристаллы будут продолжать расти до тех пор, пока существует перенасыщение [58].

Существует несколько факторов, контролирующих скорости зарождения кристаллов (первичное зародышеобразование) и роста (вторичное зародышеобразование). Наиболее важными являются степень перенасыщения, вязкость, межфазное натяжение между растворенным веществом и

растворителем, температура кипения растворителя, а также сила растворителя, который влияет на положение линии насыщения.

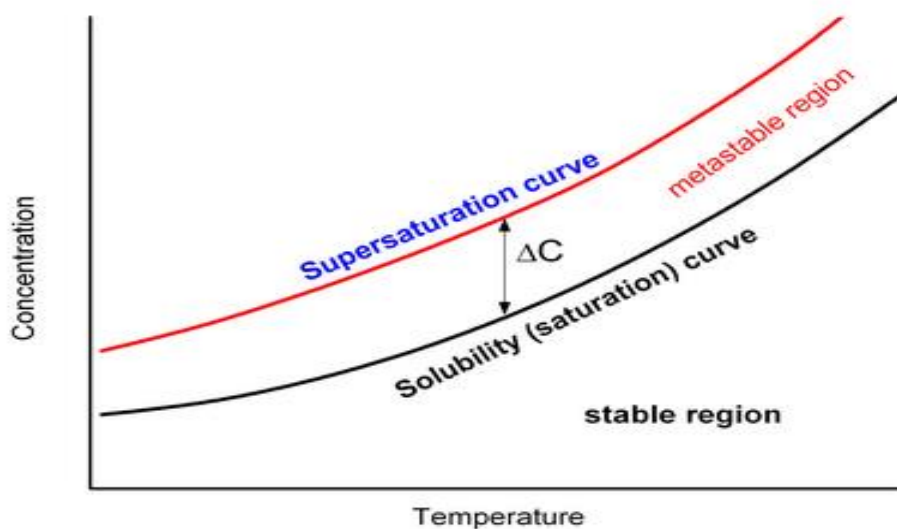


Рисунок 1.11 – Кривые растворимости и насыщенности [56,57].

Пресыщение имеет решающее значение, поскольку оно является движущей силой зарождения кристаллов – либо самопроизвольно (первичное зарождение), либо в присутствии существующих кристаллов (вторичное зарождение – рост) [55, 58]. Рост кристаллов – это увеличение размера кристаллов по мере осаждения растворенного вещества из раствора. Эти часто конкурирующие механизмы в конечном итоге определяют окончательное распределение кристаллов по размерам [59]. Соотношение между перенасыщением, ΔC и скоростью зародышеобразования N и ростом G можно определить с помощью упрощенных уравнений:

$$G = K_g \Delta C^g, \quad (1.1)$$

$$N = K_n \Delta C_n. \quad (1.2)$$

где K_g – постоянная роста, g – порядок роста, K_n – постоянная нуклеации, n – порядок нуклеации. Для систем органической кристаллизации значение

порядка роста обычно составляет от 1 до 2, а значение порядка зародышеобразования обычно составляет от 5 до 10, что приводит к схеме, изображенной на рисунке (1.12).

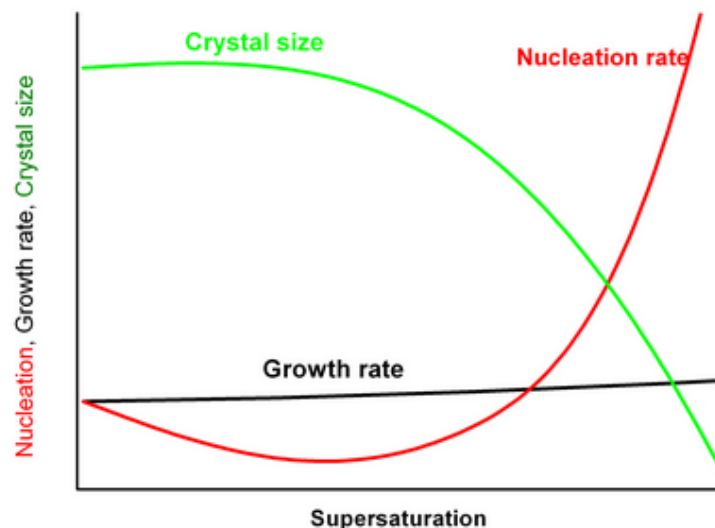


Рисунок 1.12 – Схема зарождения, скорости роста и размера кристалла в зависимости от перенасыщения [59].

При низком перенасыщении кристаллы могут расти быстрее, чем они образуются, что приводит к большему распределению кристаллов по размерам. Однако при более высоком перенасыщении зародышеобразование кристаллов доминирует в росте кристаллов, что в итоге приводит к образованию более мелких кристаллов [55, 60]. Это проблема относительно низкой суммарной термодинамической движущей силы (высокий положительный вклад поверхностной свободной энергии в противоположность отрицательной объемной свободной энергии) при низком перенасыщении, которая может быть усилена зародышеобразованием в ранее сформированных кристаллах (рост). Если перенасыщение высокое, может произойти дальнейшее эффективное зародышеобразование, и рост будет не таким большим. На практике медленная скорость испарения, сохраняющая низкий уровень перенасыщения, приводит к

образованию крупных кристаллов, а быстрое испарение приводит к образованию довольно мелких дефектных кристаллов [61].

Дополнительным параметром, участвующим в термодинамике кристаллизации растворителя, является межфазное натяжение между растворенным веществом и растворителем. В случае растворителей, обеспечивающих высокое межфазное натяжение между растворенным веществом и растворителем, будет более высокий поверхностный барьер против кристаллизации. Это приведет к замедлению кристаллизации, что особенно заметно на стадии первичного зародышеобразования [59].

Вязкость раствора имеет решающее значение для молекулярного транспорта, который необходим для роста кристаллов. Скорость роста кристаллов контролируется диффузией растворенного вещества через растворитель к поверхности кристалла и скоростью реакции на поверхности кристалла, когда молекулы растворенного вещества перестраиваются в кристаллическую решетку [57,59]. Эти скорости роста кристаллов можно представить уравнениями

$$\frac{dw}{dt} = K_d A (C - C_i), \quad (1.3)$$

$$\frac{dw}{dt} = K_s A (C_i - C_s), \quad (1.4)$$

где dw – увеличение массы кристаллов за время dt , A – площадь поверхности кристаллов, c – концентрация растворенного вещества в объемном растворе, C_i – локальная концентрация растворенного вещества на границе раздела кристалл раствор, C_s – концентрация насыщенный раствор, K_d – коэффициент массопередачи к границе раздела, а K_s – константа скорости поверхностной реакции. Уравнения обычно объединяются в более простую окончательную форму:

$$\frac{dw}{dt} = KA(C - C_i), \quad (1.5)$$

где

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_s}. \quad (1.6)$$

Очевидно, что рост происходит быстрее при более высоких значениях K , которые обратно пропорциональны вязкости [57].

Кроме того, обсуждая вязкость раствора, следует помнить, что она отражает прочность растворителя для конкретного полимера. Чем выше вязкость для данного полимера, тем лучше растворитель. Этот факт можно увидеть из уравнения Марка-Хоувинка, обеспечивающего связь между характеристической вязкостью раствора (h) и молекулярной массой полимера M [61].

$$[\eta] = KM^a \quad (1.7)$$

В данном уравнении показатель степени «а» сильно зависит от конфигурации полимера. В «плохом» растворителе сегменты молекулы полимера притягиваются друг к другу в растворе сильнее, чем они притягивают окружающие молекулы растворителя. Тогда молекула полимера приобретает более плотную конфигурацию, и раствор имеет более низкую характеристическую вязкость, что приводит к константе Марка-Хоувинка «а», близкой к 0,5. При улучшении растворителей молекулы имеют тенденцию принимать более расширенную конфигурацию, что приводит к более высоким постоянным значениям «а» (более высокой вязкости). Кроме того, чем лучше растворитель, тем выше концентрация насыщения (более высокие позиции линий насыщения показаны на рисунке (1.13)). Этот факт может быть важен для конечной кристаллической структуры из-за более короткого времени, доступного для кристаллизации в случае лучших растворителей. Подобные эффекты можно ожидать для растворителей с низкой температурой кипения [59].

1.2. Исследования материала молибдата бария-висмута для вынужденного комбинационного рассеяния.

В работе [40] спектры комбинационного рассеяния были измерены при комнатной температуре с использованием DFS-24 LOMOP (фотоникадвойный монохроматор паровой лазер) с длиной волны 510,6 нм в качестве источника возбуждения. Подробная информация о параметрах измерения была описана в [45]. Спектр комбинационного рассеяния монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ представлен на Рис 1.13а. Он состоит из хорошо решенных острых полос, и аналогичен другим моноклинным двойным вольфраматам и молибдатам [62]. В высокочастотном диапазоне ($700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), который относится к внутренним валентным колебаниям анионного $[\text{MoO}_4]^{2-}$ анионный комплекс, есть два сильных пика на 839 см^{-1} и 945 см^{-1} . Известно, что такие высокочастотные моды являются ВКР-активными в кристаллах со шеелитоподобной структурой, и можно оценить эффективность ВКР среды, сравнивая параметры полос КР в спонтанных спектрах комбинационного рассеяния (ширина линии $\Delta\nu_R$, пик Σ_{peak} и интегральную интенсивность Σ_{int}) [15,63].

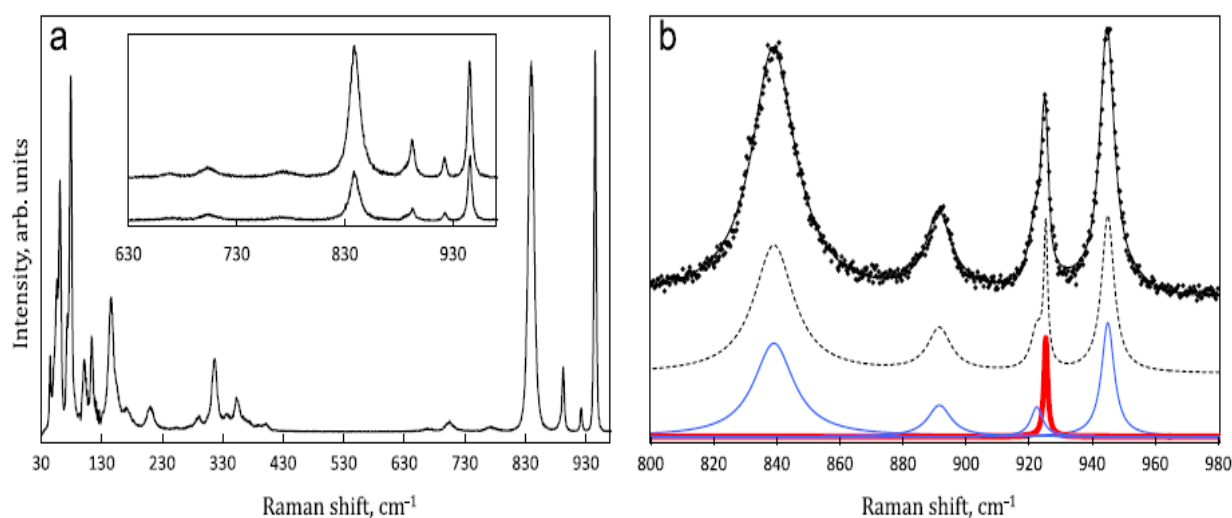


Рисунок 1.13 – Спектр комбинационного рассеяния монокристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ [40].

На рисунке показан фрагмент спектров, полученных с определенной произвольной ориентацией кристалла и двумя взаимно ортогональными

поляризациями падающего света, где (a) – неполяризованный спектр комбинационного рассеяния в кристалле $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. (b) – фрагмент спектра комбинационного рассеяния механической смеси порошков $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и BaWO_4 . Точки представляют наблюдаемый спектр. Сплошная черная линия – это свертка реального спектра, аппроксимируемая суммой лоренцевых (пунктирная черная линия) и инструментальной функцией. Цветные линии внизу – это отдельные лоренцевы компоненты результата подгонки: синие линии – это компоненты, связанные с $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, красная толстая линия – это $\nu_1(\text{A}_g)$ ВКР – активная вибрация BaWO_4 .

В данной работе [40] авторами сравнивались параметры полос КР $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и ВКР – активной КР полосы $\nu_1(\text{A}_g)$ известного материала ВКР BaWO_4 через следующую процедуру.

Механическую смесь кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и BaWO_4 , приготовленных в порошке, получали путем измельчения в агатовой ступке. Одиночный кристалл BaWO_4 был выращен методом Чохральского [45]. Массы $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и BaWO_4 были взяты в пропорции, что соответствует равным объемам кристаллов. Спектр комбинационного рассеяния смеси был записан точками на рисунке (1.13b), и деконволюция наблюдаемого спектра и инструментальной функции была выполнена посредством приближения реального спектра к сумме лоренцевых точек (пунктирная черная линия на рисунке (1.13b)), что автор подробно описал в работе [45]. В результате были получены параметры индивидуальных КР-полос (цветные линии на рисунке (1.13b)). Параметры наиболее интенсивных высокочастотных комбинационных полос $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и ВКР-активной полосы BaWO_4 представлены в таблице (1.3) [40]. Значение $\Delta\nu_R$ в BaWO_4 хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [15,45,63]. Видно, что $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и BaWO_4 демонстрируют примерно равные значения пика, а значения значительно выше в кристалле $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Это говорит о том, что $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ является перспективной ВКР-активной средой как для стационарных, так и для переходных режимов ВКР [63]. На рисунке 1.13

показано, что отношение интенсивностей полос 839 см^{-1} и 945 см^{-1} зависит от поляризации. Это позволяет избирательно получать ВКР на одной из полос в зависимости от поляризации и направления падающего света относительно кристаллографической ориентации кристалла или получать одновременную двух волновую ВКР, когда интенсивности двух комбинационных полос равны, как это было показано в [64].

Таблица 1.3 – Сравнительные параметры наиболее интенсивных полос высоких частот комбинационного рассеяния $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и ВКР – линии в кристалле BaWO_4 [40].

	Комбинационный сдвиг, см^{-1}	$\Delta\nu_R$, см^{-1}	$\Sigma_{\text{инт}}$, отн. единицы	$\Sigma_{\text{пик}}$, отн. единицы
BaWO_4	925	1,4	1	1
$\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$	839	15,4	10,2	0,95
	945	4,8	3,9	1,16

1.3. Исследование спектральных свойств моноклинной структуры легированного кристалла $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$

Лазеры на микрочипах привлекают значительное внимание и широко изучаются в последние годы. Этот простой, компактный и экономичный лазер представляет большой интерес для многих областей применения, таких как обработка материалов, лазерная маркировка и дистанционный мониторинг окружающей среды [65]. Как правило, изготовление типичного лазера с микрочипом требует полировки на обеих сторонах субмиллиметрового коэффициента усиления с превосходной параллельностью и плоскостностью, что является проблемой для традиционной техники механической обработки и увеличивает стоимость, особенно когда толщина составляет несколько десятков микрон. Кроме того, процесс полировки будет вызывать загрязнения на

поверхностях усиливающей среды и уменьшать порог ее повреждения. Однако, если в качестве усиливающей среды используется кристалл с совершенными плоскостями расщепления, упомянутых выше, проблем можно избежать, поскольку высококачественный микрочип можно легко получить с помощью техники расщепления. Следовательно, процесс изготовления может быть значительно упрощен, и стоимость будет снижена. Эта идея была применена к кристаллу $\text{Nd}^{3+}:\text{LaB}_3\text{O}_6$, который имеет идеальную плоскость расщепления (101). Была реализована эффективная непрерывная работа лазера с пассивной модуляцией добротности от отщепленного микрочипа $\text{Nd}^{3+}:\text{LaB}_3\text{O}_6$ [66,67]. Несмотря на хорошие лазерные свойства кристалла $\text{Nd}^{3+}:\text{LaB}_3\text{O}_6$, все еще актуально исследовать другие кристаллы расщепления, легированные Nd^{3+} , с лучшими или уникальными свойствами. Кристалл $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ относится к моноклинной структуре с параметрами решетки (указаны на рисунке 1.1) и имеет идеальную (010) плоскость расщепления [41]. Оптические свойства и стимулированное излучение кристалла BGM, легированного Nd^{3+} перед, показывают, что кристалл $\text{Nd}^{3+}:\text{BGM}$ является хорошим кандидатом для усиления твердотельных лазерных сред [14,68,69].

Автор в работе [70] предоставил кристалл $\text{Nd}^{3+}:\text{BGM}$, который был выращен методом Чохральского. Концентрация Nd^{3+} в выращенном кристалле измеряется до 1,2 ат.% ($0,76 \cdot 10^{20}$ ионов/ cm^3) индуктивно эмиссионная спектрометрия связанных атомов плазмы (ICP-AES). Коэффициент сегрегации ионов Nd^{3+} в BGM кристалле составляет $\sim 80\%$. Выращенный кристалл был выравнен, разрезан и отполирован для спектральных измерений. Подробное описание процедуры выравнивания можно найти в [6].

Рисунок (1.14) показывает подготовленный образец, X, Y и Z представляют три основные оси оптической индикатрисы. Спектры поляризованного поглощения измерялись с помощью спектрофотометра (Lambda35, PerkinElmer) в диапазоне 350 – 950 нм. Спектры поляризованного излучения были записаны спектрофотометром (1000 M, SPEX).

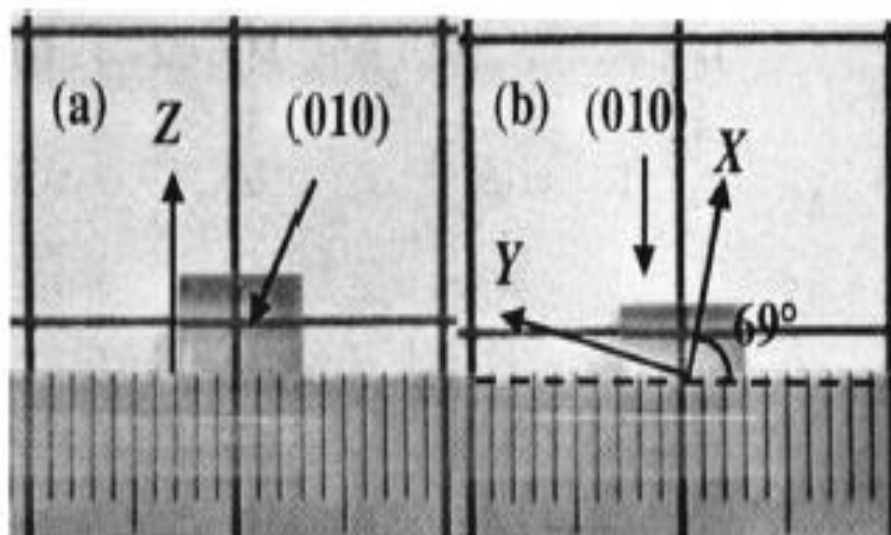


Рисунок 1.14 – Образец 1,2 ат.% Nd³⁺: (а) (010) плоскость параллельна Z, (б) (010) является плоскостью скола [70].

Спектральные свойства на рисунке (1.15а) показывают поляризованные спектры поглощения 1,2 ат. % Nd³⁺: кристалл ВГМ, измеренный при комнатной температуре. E представляет направление электрического поля падающего света. На рисунке (1.15б) для наглядности показаны сечения поглощения в области (720 – 910 нм). Очевидно, поляризованные спектры помогают нам лучше понять оптические свойства Nd³⁺: ВГМ по сравнению с предыдущими неполяризованными спектрами [68,14]. Это показывает, что поглощение для $E \parallel Z$ является самым сильным среди трех направлений. Как показано на рисунке [1.15], ось Z параллельна (010) плоскости расщепления, поэтому эффективное поглощение может быть достигнуто для схемы продольной накачки лазеров на микрочипах. Пик поглощения при 807 нм для $E \parallel Z$ со значением FWHM равен 4 нм, превышает значения Nd³⁺: YAG 1нм и Nd³⁺:YVO₄ 2нм [71].

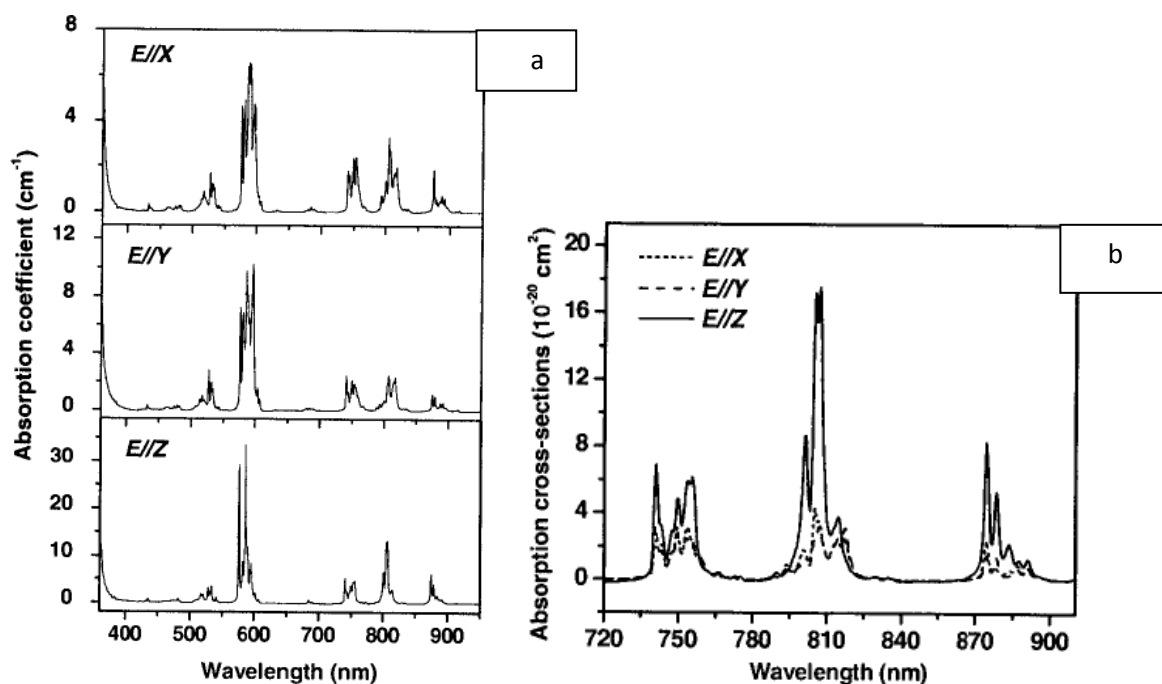


Рисунок 1.15 – а: Поляризованные спектры поглощения 1,2 ат.% Nd³⁺: BGM кристалл. б: Поляризованные сечения поглощения 1,2 ат.% Nd³⁺: кристалл BGM в диапазоне 720 – 910 нм [70].

Теория Джадда-Офельта (J-O) [72,73] применяется для анализа спектров поглощения при комнатной температуре, после чего можно оценить коэффициенты ветвления различных переходов от верхнего лазерного уровня $^4F_{3/2}$ и радиационное время жизни уровня. Соответствующие параметры каждой поляризации были рассчитаны для анизотропного кристалла [74]. Процедура подробного расчета аналогична той, которая описана в [75]. Редуцированный матричный элемент операторов единичного тензора, используемых в подгонке, можно найти в [76,77]. Показатель преломления, использованный для расчета, был принят за 2,02 [43]. Значения измеренного (S^{mea}) и рассчитанных значений силы линии (S^{cal}) приведены в таблице (1.3). Параметры интенсивности $\Omega^{X,Y,Z}$ для каждой поляризации и эффективные параметры интенсивности, определенные как $\Omega^{eff} = \Omega^X + \Omega^Y + \Omega^Z/3$, также перечислены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Параметры интенсивности J-O, измеренные и рассчитанные значения прочности линий для поляризованных спектров кристалла BGM Nd³⁺ при комнатной температуре [70].

${}^4I_{9/2} \rightarrow$	$\bar{\lambda}$ (nm) ^b	$E\parallel X$		$E\parallel Y$		$E\parallel Z$				
		S^{mea}	S^{cal}	S^{mea}	S^{cal}	S^{mea}	S^{cal}			
${}^4F_{3/2}$	880	1.181	1.42	1.058	1.41	3.379	3.869			
${}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$	806	3,543	3,537	3,279	3,527	8,98	7,982			
${}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$	751	2,992	3,035	3,016	2,941	5,34	5,967			
${}^4F_{9/2}$	685	0,17	0,233	0,222	0,232	0,179	0,49			
${}^2H_{11/2}$	631	0,032	0,059	0,011	0,058	0,022	0,126			
${}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}$	585	12,323	12,343	18,57	18,618	30,40	30,375			
${}^2K_{13/2}+{}^4G_{7/2}+{}^4G_{9/2}$	526	2,578	2,283	3,435	2,694	5,111	5,706			
${}^2K_{15/2}+{}^2G_{9/2}+{}^2D_{3/2}+{}^4G_{11/2}$	473	0,538	0,393	0,609	0,394	1,313	0,972			
${}^2P_{1/2}+{}^2D_{5/2}$	434	0,158	0,201	0,143	0,201	0,386	0,569			
rms ΔS (10^{-20} см ²)		0,171		0,365		0,614				
rms error (%)		3,8		5,6		5,6				
$\Omega^{X,Y,Z}$ (10^{-20} см ²)		9,2	5,2	4,2	15,7	5,2	4,1	1,5	15,0	8,0
Ω^{eff} (10^{-20} см ²)		15,5		8,5	5,4					

Можно обнаружить, что Nd³⁺: BGM имеет большое значение Ω_2 из-за большого поглощения гиперчувствительного перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ при 585 нм. После получения параметров интенсивности J-O можно рассчитать вероятность спонтанного излучения A_q , коэффициент радиационного разветвления β_q (q представляет направление поляризации) и радиальное время жизни τ_{rad} мультиплета ${}^4F_{3/2}$. Все результаты приведены в таблице (1.5).

Таблица 1.5 [70] – Расчетные вероятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления и радиационное время жизни мультиплета ${}^4F_{3/2}$ для кристалла Nd^{3+} : BGM

Переходы	$E\parallel X$		$E\parallel Y$		$E\parallel Z$	
	A_X	β_X	A_Y	β_Y	A_Z	β_Z
	(s^{-1})	(%)	(s^{-1})	(%)	(s^{-1})	(%)
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	2984	47,6	2910	47,7	7833	52,6
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	2742	43,7	2669	43,8	6016	40,4
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	515	8,2	489	8,0	978	6,6
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	27	0,4	26	0,4	51	0,3
τ_{rad}			111			

Для работы лазера с длиной волны 1061 нм плоское входное зеркало имело пропускание 90% при длине волны 807 нм и отражательную способность 99,7% при длине волны 1061 нм. Два выходных ответвителя имели одинаковый радиус кривизны 100 нм и различные пропускания при 1061 нм, 0,7% и 3,5% были использованы в эксперименте. Измеренная выходная мощность лазера в зависимости от мощности накачки показана на рис. (1.16а). Значения, приведенные на рисунке, были получены путем умножения измеренных значений на 20 из-за использования прерывателя. Достигнутая максимальная выходная мощность составляет 700 мВт, когда потребляемая мощность составляет 1377 мВт для выходного соединителя с передачей 3,5%. Эффективность наклона составляет 35% и 51% для выходных ответвителей с передачами 0,7% и 3,5% соответственно. Порог составляет всего ~ 3 мВт для выходного соединителя с пропускной способностью 3,5%, что даже ниже, чем у известного кристалла Nd^{3+} : $KGd(WO_4)_2$ с аналогичными экспериментальными условиями (14,4 мВт для выходного соединителя с 2% пропусканием и накачка Ti : сапфировым лазером) [78]. На

рисунке. (1.16b) показан лазерный спектр 3,5% выходного устройства связи, когда выходная мощность составляет 700 мВт [70].

В расширенной системе эффективная ширина линии лазерного спектра будет уменьшаться при увеличении пропускной способности [79]. Однако в наших экспериментах зарегистрированный лазерный спектр для выходного ответвителя 0,7% при той же мощности накачки почти такой же, как у выходного ответвителя 3,5%. Причина ответственности за это явление – структурный беспорядок в BGM может быть не таким высоким, как в типичных разупорядоченных кристаллах шеелита.

Авторы в этом исследовании [70] пояснили, что эти эксперименты имеют низкую пропускную способность, когда принимается выходной ответвитель с гораздо более высокой пропускной способностью, может наблюдаться изменение ширины линии лазерного спектра. Для работы лазера 1337 нм плоское входное зеркало имело пропускание 90% при 807 нм и отражательную способность 99,6% при 1337 нм. Два выходных ответвителя имели одинаковый радиус кривизны 100 мм, и были использованы разные передачи при 1337 нм, 0,7% и 1,8%. Выходная мощность в зависимости от мощности накачки и спектра свободного лазера показана на рисунке (1.17). Выходной лазер также линейно поляризован и параллелен оси Z. Спектры лазера были измерены для выходных ответвителей с выходом 0,7% и 1,8% при одной и той же мощности накачки, и оба спектра также аналогичны; поэтому показан только записанный спектр для выходного устройства связи с выходом 1,8%. Достигнутая максимальная выходная мощность составляет 210 мВт для выходного соединителя на 1,8%. Эффективность наклона составляет 10% и 16% для выходных ответвителей с передачами 0,7% и 1,8% соответственно [60]. Пороговое значение составляет 45 мВт для выходного устройства связи с пропускной способностью 1,8% и выше, чем у лазера с длиной волны 1061 нм, что в основном обусловлено меньшим сечением излучения перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, чем у ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Порог сравним с порогом кристалла Nd^{3+} : $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, но эффективность наклона намного ниже 34% для Nd^{3+} : $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ [78].

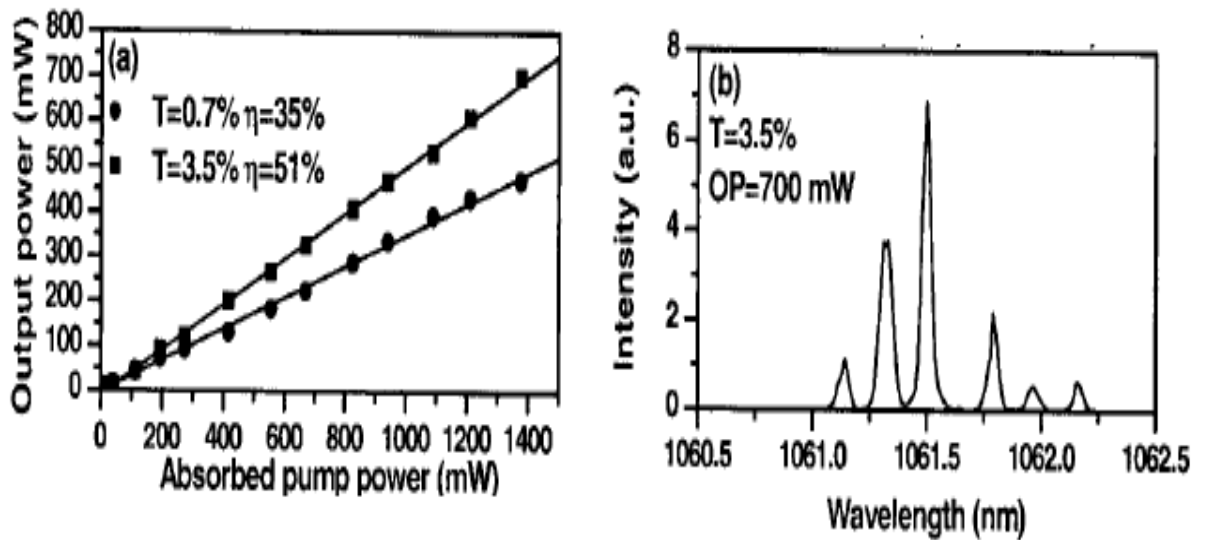


Рис 1. 16а – Выходная мощность лазера 1061 нм в зависимости от мощности накачки. (b) Лазерный спектр 3,5% выходного ответвителя при выходной мощности 700 мВт [70].

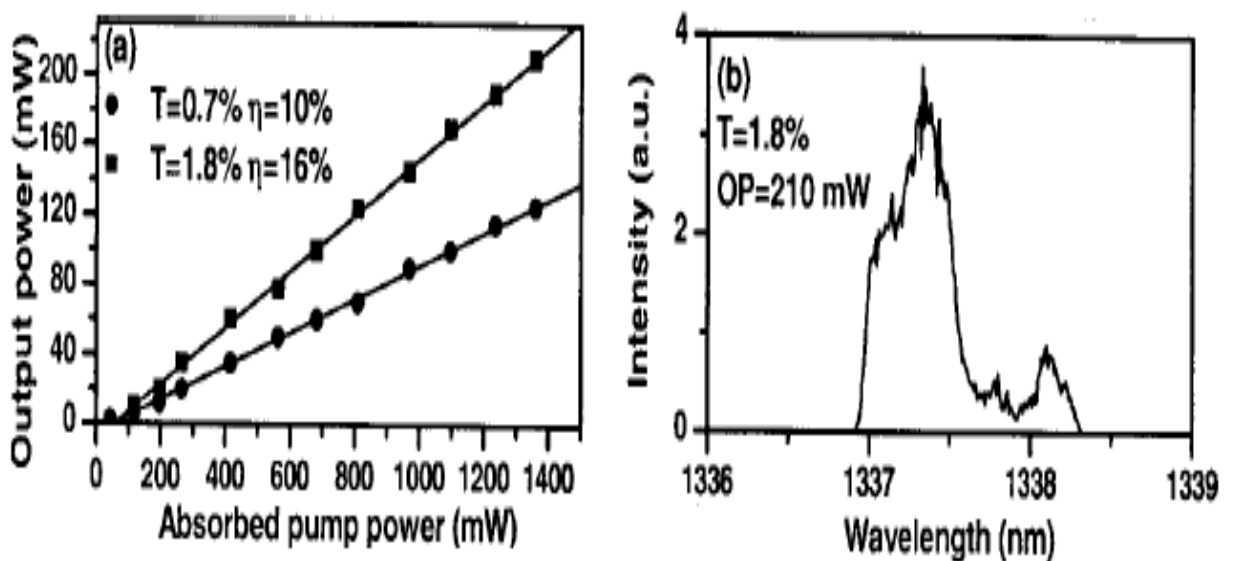


Рис 1.17 а – Выходная мощность лазера 1337 нм в зависимости от мощности накачки. (b) Лазерный спектр 1,8% выходного ответвителя при выходной мощности 210 мВт [70].

1.4. Выводы к главе 1

1. Кристаллическая структура молибдата висмута бария $BaBi_2Mo_4O_{16}$. Установлено, что моноклинные кристаллы двойных молибдатов

пространственной группы $C2/c$ представляют интерес как активные лазерные среды. Кристаллическая структура представляет собой единицы $[Bi_2O_2]$ единицы BaO_{10} , окруженные тетраэдрами MoO_4 . Тетраэдры MoO_4 не связаны друг с другом и, следовательно, соединение является плохим проводником, как видно из высокой ширины предельной зоны. Замена W^{6+} на Mo^{6+} приводит к твердому раствору типа $BaBi_2Mo_{4-x}W_xO_{16}$ ($0,25 < x < 1$). Несмотря на аналогичные предельные зоны, аналоги вольфрама проявляют более высокую активность, чем $BaBi_2Mo_4O_{16}$. Такое поведение может быть связано с большим перекрытием гибридизованных орбиталей валентной зоны и зоны проводимости в аналогах вольфрама относительно $BaBi_2Mo_4O_{16}$.

2. Исследованы фазовые равновесия в системе $BaMoO_4-Bi_2(MoO_4)_3$. Было установлено, что в системе образуются три соединения: тетрагональный $BaMoO_4$, моноклинный $BaBi_2(MoO_4)_4$ и моноклинный $Bi(MoO_4)_3$.

3. Были изучены три основных метода для выращивания кристаллов – метод Чохральского – метод BSSG – кристаллизация из раствора методом охлаждения. Эти исследования заключаются в следующем:

– Метод Чохральского: был представлен метод и условия, подходящие для роста кристалла, по этому методу не были проведены эксперименты для выращивания кристаллов барий-висмут, неизвестны результаты.

– Метод BSSG: была представлена техника выращивания кристаллов. Успешно были выращены из высокотемпературного раствора, прозрачные желтоватые монокристаллы с размерами около 5 мм, но эти кристаллы непригодны для получения оптического исследования.

– Метод выращивания из раствора методом охлаждения: был указан метод и подходящие условия для роста. По этому методу не были проведены эксперименты и неизвестны результаты для выращивания системы $BaMoO_4 - Bi_2(MoO_4)_3$.

4. Были исследованы спектры комбинационного рассеяния полученных кристаллов, и было показано, что, $BaBi_2(MoO_4)_4$ является перспективной ВКР-активной средой со стоксовыми сдвигами 839 и 945 cm^{-1} , высокими

интегральными и максимальными интенсивностями полос комбинационного рассеяния, по сравнению с хорошо известным комбинационным кристаллом BaWO_4 .

5. Были представлены детальные поляризованные спектральные свойства кристалла Nd^{3+} : BGM. Спектральные параметры показывают, что Nd^{3+} : BGM подходит для диодной накачки из-за относительно больших сечений поглощения и ширины полосы при 807 нм. Лазерная операция 1,2 ат. % Nd^{3+} : микрочип BGM был продемонстрирован с накачкой Ti : сапфировым лазером. Результаты показывают, что сколотый микрочип Nd^{3+} : BGM имеет высокое оптическое качество, хорошую параллельность и плоскостность. Поэтому кристалл BGM Nd^{3+} является многообещающим кандидатом для получения микрочиповых лазерных сред без обработки.

6. Анализ литературных данных показал, что на сегодняшний день отсутствуют методики выращивания кристаллов двойного молибдата висмут-бария высокого оптического качества, пригодных для оптических применений.

Глава 2. Методики спектроскопических и структурных исследований

2.1. Методики спектроскопических исследований

Для измерения коэффициента поглощения неодима вдоль кристаллической пластины на фиксированной длине волны, с целью исследования распределения активатора в объеме слитка, использовалась установка, представленная на рисунке 2.1. На входное отверстие монохроматора МДР-23 направлялся параллельный пучок света, формируемый диафрагмой и системой линз и проходящий сквозь исследуемый образец монокристаллической пластины К. Источником пучка света являлась галогеновая лампа накаливания. Движение кристаллической пластины обеспечивалось подвижной платформой с микрометрическим винтом юстировки за счёт работы шагового двигателя. Возникающий сигнал на кремниевом фотодиоде регистрировался в сетевом виртуальном осциллографе ОСЦИГЕН. Вспомогательная компьютерная программа обеспечивала управление шаговым двигателем и запись сигнала фотодиода в режиме самописца [37].

Монохроматор настраивался на длину волны поглощения одного из переходов Nd^{3+} . Для исключения эффектов отражения от поверхностей исследуемого кристаллического образца, на той же длине волны осуществлялась регистрация величины пропускания номинально чистого кристалла, которая являлась поправочным делителем при уточняющих расчетах. Для осуществления измерения спектров пропускания в области 190 – 1000 нм применялся спектрофотометр ЛОМО СФ-256УВИ, в области 1000 – 2700 нм – ЛОМО СФ – 256БИК. Монохроматор МДР – 23 применялся для исследования люминесценции. Спектральное разрешение составляло 1,2 нм. Полупроводниковый лазер осуществлял возбуждение спектров люминесценции и кинетики затухания в непрерывном режиме с длиной волны 808 нм и в режиме генерации

прямоугольных импульсов на частоте 100 Гц, регистрация которых осуществлялась германиевым фотодиодом [37].

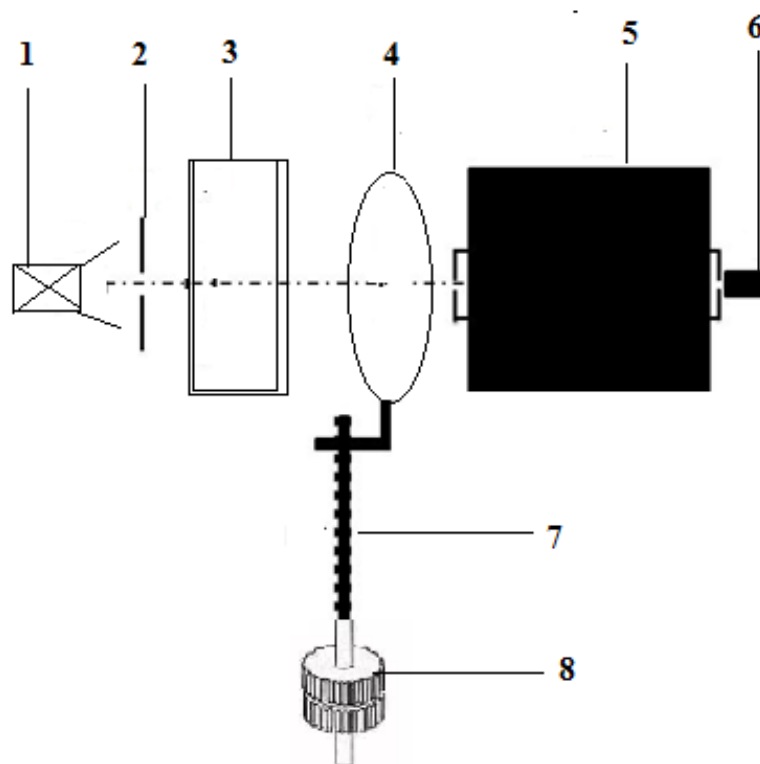


Рисунок 2.1 – Блок-схема установки для исследования распределения Nd^+ вдоль образец кристаллической пластины. 1 – источник света, 2 – диафрагма, 3 – система линз, 4 – кристаллический образец, 5 – монохроматор, 6 – фотодиод 7 – микрометрический винт, 8 – шаговый двигатель.

В качестве источника возбуждения, необходимого для проведения измерений спектров комбинационного рассеивания, применялся импульсный лазер на парах меди с длиной волны излучения 510,6 нм.

При средней мощности приблизительно 2 Вт, частота следования импульсов составляла 10 кГц. При помощи системы линз на входное отверстие двойного монохроматора ДФС-24 фокусировался свет, рассеиваемый исследуемым кристаллическим образцом.

При осуществлении записи обзорных спектров и записи спектров отдельных линий для оценки их полуширин, спектральные ширины отверстий

были настроены на $3 - 5 \text{ см}^{-1}$ и $1,5 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Погрешность монохроматора в установке длины волны составляла $\pm 0,01 \text{ нм}$ ($\pm 0,50 \text{ см}^{-1}$).

Фотоумножитель ФЭУ-79 использовался для регистрации сигнала. В режиме синхронного детектирования применялся метод счета фотонов. Период накопления составлял $0,5 - 1 \text{ сек}$ ($5000-10000$ лазерных импульсов) на 1 точку спектра.

На рисунке 2.2 показана схема, использованная для записи спектров КР при высоких температурах.

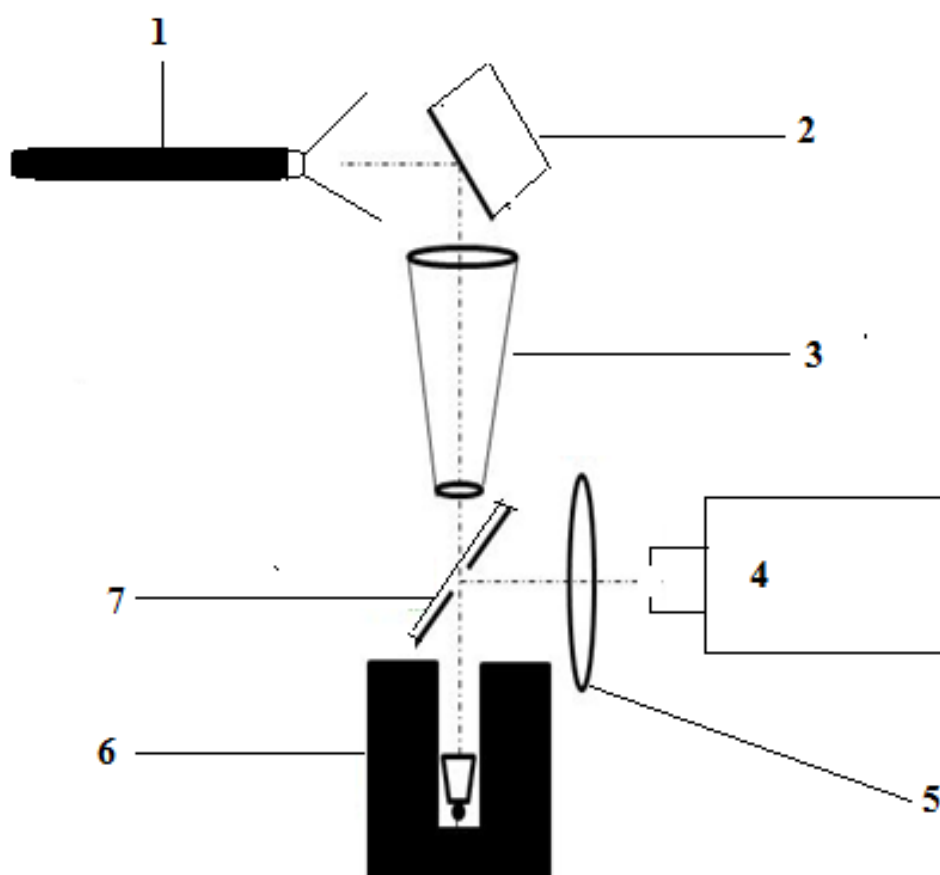


Рисунок 2.2 – Блок-схема установки для измерения КР- спектров. 1– лазер на парах меди, 2 – зеркало, 3 – телескоп, 4 – ДФС–24, 5 – фокусирующая линза, 6 – печь сопротивления с платиновым тиглем, 7 – зеркало с отверстием $\text{Ø}2 \text{ мм}$.

Для нагрева образца применялась печь сопротивления с нагревателем, изготовленным из платино-родиевой проволоки ($\text{Pt} - 10\% \text{Rh}$) диаметром $0,7 \text{ мм}$.

При помощи термопары Pt30%Rh – Pt6%Rh осуществлялся контроль температуры. Термопара Pt30%Rh – Pt6%Rh находилась в контакте с платиновым тиглем Ø10×10 мм, в который помещался исследуемый образец. Применяемая схема позволила регистрировать КР-спектры при температурах до 1550 °С, и, тем самым, обеспечивая эффективное отделение спектров от фона теплового излучения при помощи режима синхронного детектирования.

Для получения спектра погашения $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Nd: BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ использовано оборудование VERTEX 70v FT-IR Spectrometer, Hitachi U – 3900 и LOMO SF-256 UVI, оптическая схема этих устройств показана на рисунке 2.7, образец кристаллов, которые получены, фактически не нуждаются в полировке, метод измерения: диапазон измерения от 400 до 1100 нм с разрешением 0,5 нм. В начале эксперимента устройство работало без образца кристалла (стандартное измерение), чтобы обеспечить коэффициент пропускания 100% между источником излучения и оптическим детектором, после чего образец был помещён в указанном для него месте на рисунке 2.3 (sample position).

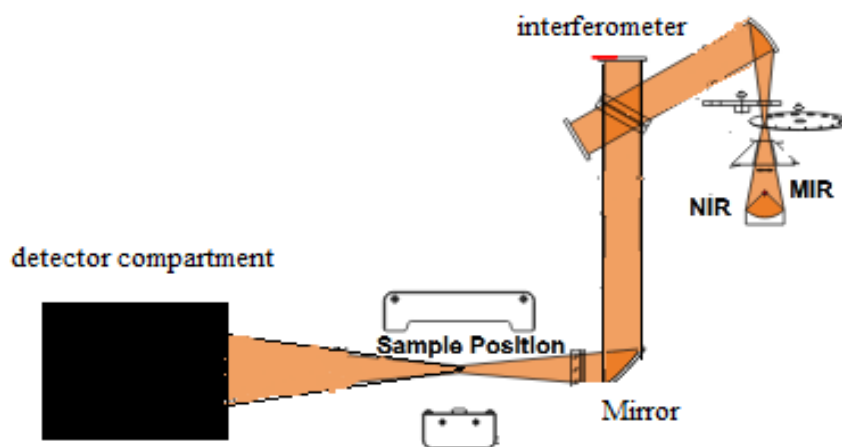


Рисунок 2.3 – Схема установки для измерения пропускания.

Чтобы излучение, выходящее из источника, попадало в середину образца, использовался калибровочный свет длиной 550 нм (зеленый свет), а затем

проводились соответствующие измерения, например рис 2.4 показывает пропускание кристаллического образца ($\text{Nd: BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$) различной толщины.

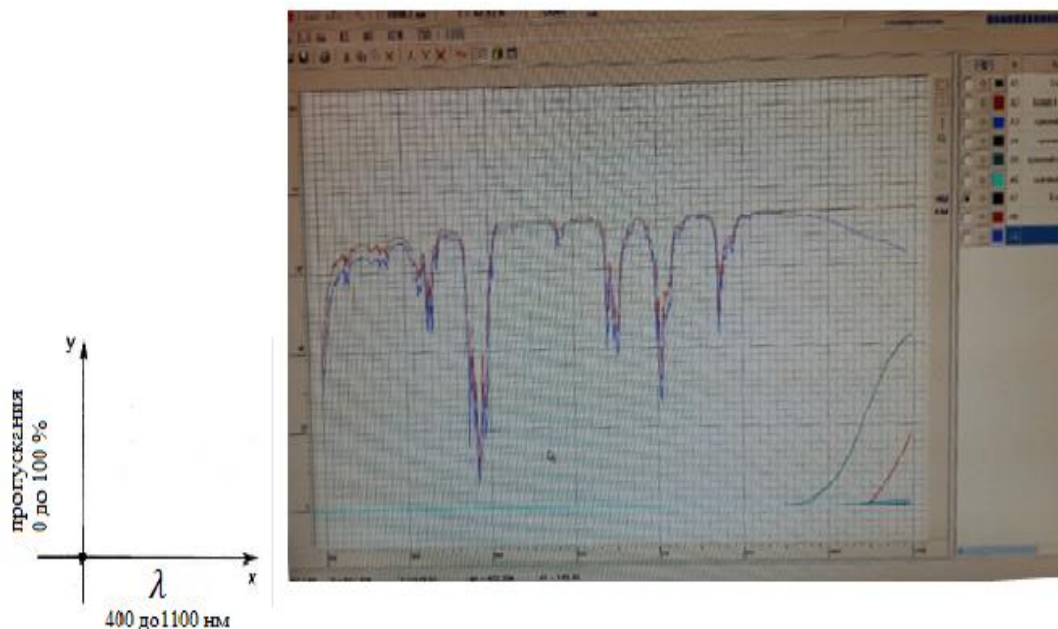


Рисунок 2.4 – Вид спектра пропускания для кристаллического образца.

Для получения коэффициента поглощения используется закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-k d}, \quad (2.1)$$

Где I – интенсивность света при прохождении через вещество толщиной d ;
 I_0 – интенсивность света на входе в вещество; k – показатель поглощения.

$$\frac{I}{I_0} = T. \quad (2.2)$$

где T – коэффициентом пропускания.

2.2. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ

Изготовление образцов осуществлялось методом твердофазного синтеза. Смеси исходных реактивов подвергались прессованию в таблетки, после чего спекались при температуре 1100 °С в течение 24 часов на воздухе. После этого

полученные таблетки размельчались, а затем повторно прессовались и так же повторно спекались.

Печь дериватографа Q-1500D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey в комплекте со штатными термопарами, фиксаторами образцов и платиновыми тиглями применялась для записи графиков нагрева-охлаждения. Изменение температуры происходило со скоростью 5 °С /мин.

Модуль ввода Advantech ADAM-4018 осуществлял виртуальную оцифровку получаемых с термопар сигналов.

Термопары калибровались в соответствии температурам плавления реперных образцов CsCl (646 °С), NaCl (801 °С), NaF (993 °С), CaF₂ (1418 °С).

В качестве инертного эталона для измерений применялся оксид трёхвалентного алюминия (Al₂O₃), находившийся в порошковой форме. Навески исследуемого вещества составляли около 0,5 г [80].

Для каждого состава проводилось минимум 2 повторных цикла нагрева-охлаждения. В полученных результатах каждого цикла наблюдались некоторые различия формы контуров и положения ДТА-пиков от цикла к циклу.

С этими различиями была связана разница в определяемых температурах фазовых превращений, которая существенно зависела от метода определения (см., например, [81]) – по точке пересечения касательной на участке начала реакции и базовой линии при откладывании по оси абсцисс температуры эталона, по максимальной скорости реакции, по положению максимума пика при откладывании по оси абсцисс температуры образца.

Однако, последний метод показывал наименьшую разницу, составлявшую ± 5 °С. Поэтому этот метод использовался в данном исследовании, с соответствующей перенастройкой термопар по кривым реперных образцов. Как известно, метод ДТА является крайне восприимчивым к примесям или инородным фазам, содержащимся в исследуемом образце. Для проверки тотальности прохождения твердофазной реакции был проведён сравнительный анализ графиков ДТА порошков, которые были получены спеканием, с графиком измельченных монокристаллов, выращенных из расплава. Сравнение показало

разницу в определении температур не более 10 °С. Таким образом, в настоящей работе погрешность при определении температур фазовых превращений составила ± 10 °С.

На дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA при комнатной температуре проводился рентгенофазовый анализ в CuK_α излучении. Выращенные методом Чохральского монокристаллы получались в результате их измельчения в агатовой ступе и затем анализировались рентгенофазовым методом. Полученные результаты регистрировались в угловом диапазоне $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$.

С помощью программного обеспечения Powder4 Software методом наименьших квадратов проводилось определение параметров элементарной ячейки [80,82].

Для измерения концентрации неодима в кристалле использовался энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Shimadzu EDX-8000, этот анализ проведен таким образом, что в начале известную массу неодима добавляли к исходным материалам, которые включены в состав кристалла: оксид двухвалентного молибдена, висмут и барий, после завершения процесса кристаллизации и получения кристалла, мелкие части кристалла отбирались для измельчения, после чего добавляли специальный порошок (борная кислота) для калибровки и изготавливали таблетки различной массы от 1 до 5 г, после чего осуществляли прессование 20-тонным специальным прессом, затем эти таблетки вводили в устройство, тем самым, определяя концентрацию Nd в кристалле. Энергетически дисперсионный рентгеновский флуоресцентный спектрометр серии EDX-7000/8000/8100 измеряет энергию (кэВ) и интенсивность генерируемых флуоресцентных рентгеновских лучей для определения типа и содержания элементов, составляющих образец. Это устройство применяется для неразрушающего качественного анализа твердых, порошковых и жидких образцов. Когда образец облучают лучами из рентгеновской трубки, атомы в образце генерируют уникальные рентгеновские лучи, которые излучаются из образца. Такие рентгеновские лучи известны как «флуоресцентные рентгеновские

лучи», и они имеют уникальную длину волны и энергию, характерную для каждого элемента, который их генерирует. Следовательно, качественный анализ может быть выполнен путем исследования длин волн рентгеновского излучения. Поскольку интенсивность флуоресцентного рентгеновского излучения является функцией концентрации, количественный анализ также возможен путем измерения мощности рентгеновского излучения на длине волны, специфичной для каждого элемента – рисунок 2.5.

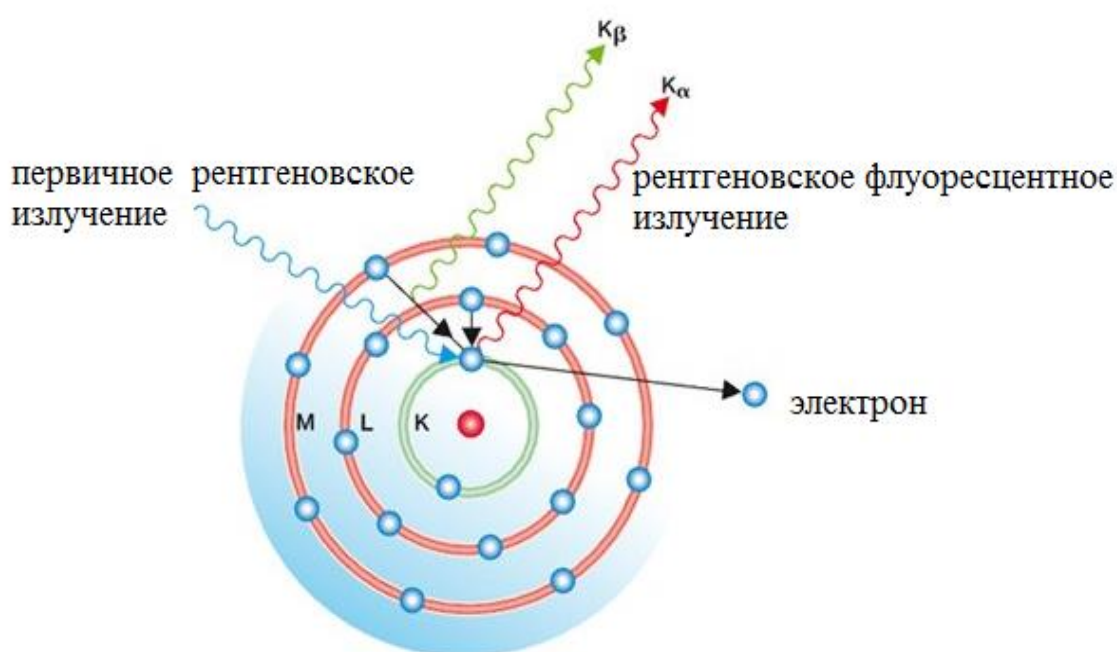


Рисунок 2.5 – Оболочечная модель атома и возникновение рентгеновской флуоресценции.

2.3. Выводы к главе 2

КР-спектроскопия, в частности, при высоких температурах, используется для выявления особенностей фазовых переходов в соединениях, а также для исследования и сравнения соединений ВViM, BGM и ВУМ – потенциальных активных сред для микрочиповских ВКР-лазеров.

Описаны методики оценки параметров интенсивности Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 с помощью теории Джадда-Офельта; определения концентрации примесей Nd^{3+} в кристалле с помощью рентгеновских дифракционных методов и исследования коэффициента

распределения примеси Nd^{3+} вдоль кристаллической пластины; измерения и расчета коэффициента поглощения кристаллического образца в диапазоне 0,3 - 5,4 мкм.

Описаны методики, использованные для изучения фазовой диаграммы системы ВУМ: дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы.

Глава 3. Исследование двойных молибдатов бария-гадолиния, бария-иттрий и барий-висмут как потенциальных активных сред для микроциповых ВКР лазеров.

3.1. Исследование структурного фазового перехода в $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ методом высокотемпературной КР-спектроскопии

Кристаллы соединений двойных молибдатов $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (где $R = \text{Ce} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Bi}$) представляют интерес в качестве лазерных активных сред [70], а также нелинейных сред для вынужденного комбинационного рассеяния [40]. Для получения высококачественных монокристаллов указанных соединений необходимо изучение фазовых равновесий в соответствующих системах. В настоящей работе проведено исследование соединения $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) при высоких температурах.

Соединение $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ было получено методом твердофазного синтеза. Исходные материалы BaCO_3 , Y_2O_3 , MoO_3 чистотой не менее 99.99% смешивались в необходимой пропорции в агатовой ступке и отжигались при температуре 550 °С в течение 24 часов. Полнота прохождения твердофазной реакции контролировалась посредством рентгено-фазового анализа на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000. ДТА проводился на дериватографе Q – 1500D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdely. Скорость нагрева-охлаждения образцов составляла 10 °С/мин. Высокотемпературные спектры КР были получены по методике, подробно описанной в [45].

На кривой ДТА $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ в процессе нагрева обнаружено 2 эндотермических пика при температурах 990 °С и 1050 °С, а при охлаждении 3 экзотермических пика при 1145 °С, 1050 °С и 955 °С (рисунок 3.1). Визуальное наблюдение нагреваемого образца показало, что самый высокотемпературный пик в процессе охлаждения (на 1145 °С) лежит на линии ликвидуса. В процессе нагрева данный пик размазан и не идентифицируется на кривой ДТА. Следующий

за ним пик при 1050 °С соответствует температуре разложения $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$, плавящегося инконгруэнтно. Нами было сделано предположение, что самый низкотемпературный пик, наблюдаемый при нагреве на 990 °С и при охлаждении на 955 °С, соответствует обратимому структурному переходу в твердой фазе, о чем свидетельствует существенный гистерезис температуры перехода при нагреве и охлаждении. Для подтверждения данной гипотезы были проанализированы спектры КР при различных температурах вплоть до температуры разложения материала [83].

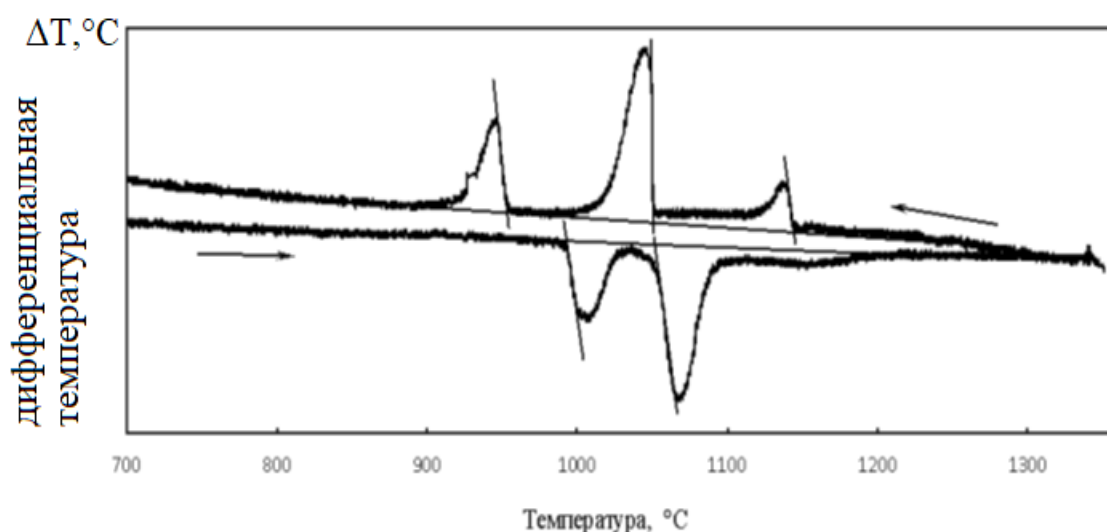


Рисунок 3.1 – Кривая ДТА $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ [83].

На рисунке 3.2 представлена высокочастотная часть спектров КР (внутренние колебания $[\text{MoO}_4]^{2-}$ анионного комплекса). При комнатной температуре на данном участке спектра удастся выделить 7 полос колебаний. С повышением температуры до 890 °С происходит уширение и смещение полос в низкочастотную область. Выше температуры 970 °С наблюдается существенная перестройка спектра КР. Как можно видеть из рисунка 3.3, в интервале температур 890 – 970 °С наблюдается скачкообразное изменение положений и количества колебательных полос (положения полос определены путем аппроксимации спектров Войтовскими функциями).

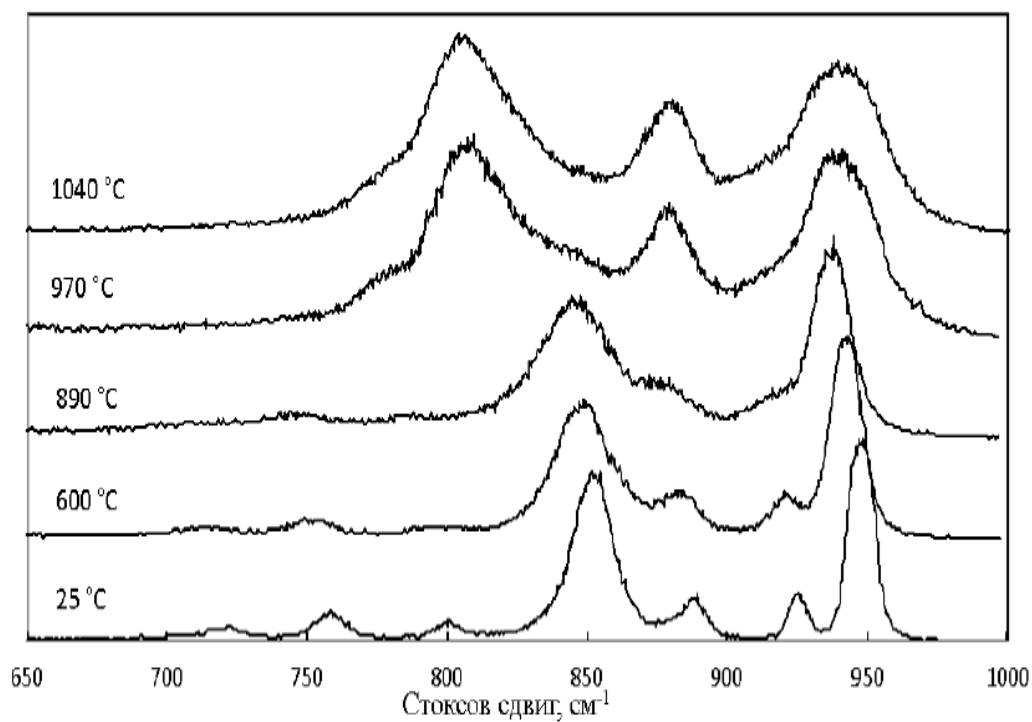


Рисунок 3.2 – Спектры КР $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ при различных температурах [83].

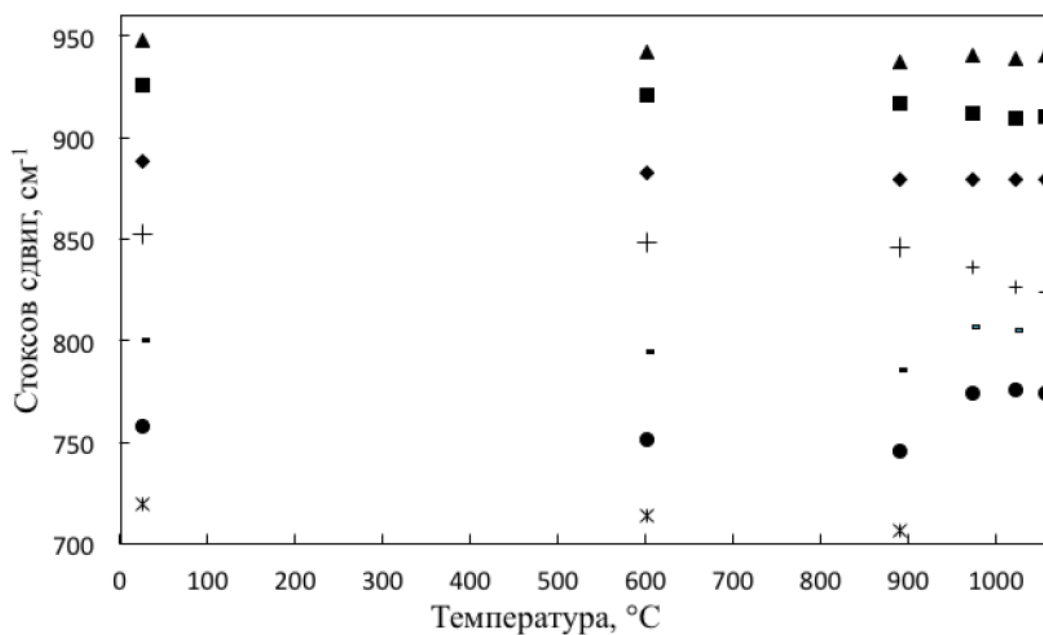


Рисунок 3.3 – Зависимости положений колебательных полос в КР спектрах $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ от температуры [83].

Таким образом, сопоставив данные ДТА и КР, можно заключить, что в интервале температур 955 – 990 °С в $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ происходит обратимый

переход из моноклинной фазы в высокотемпературную модификацию соединения неизвестной структуры или разложение в твердой фазе [84].

Для дальнейшего уточнения данного явления была построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ по данным ДТА рисунок 3.4. В системе было приготовлено 11 составов $(1-x)\text{BaMoO}_4 - x\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ $x = 0; 0.1; 0.2 \dots 1$. Диаграмма относится к типу диаграмм с простой эвтектикой, и, поскольку температура перехода при 950°C находится ниже линии солидуса, можно заключить, что при данной температуре происходит разложение соединения ВУМ в твердой фазе. Таким образом, рост кристаллов ВУМ в данной системе затруднительно. Для выращивания необходим поиск растворителя, способного понизить температуру ликвидуса ниже 950°C .

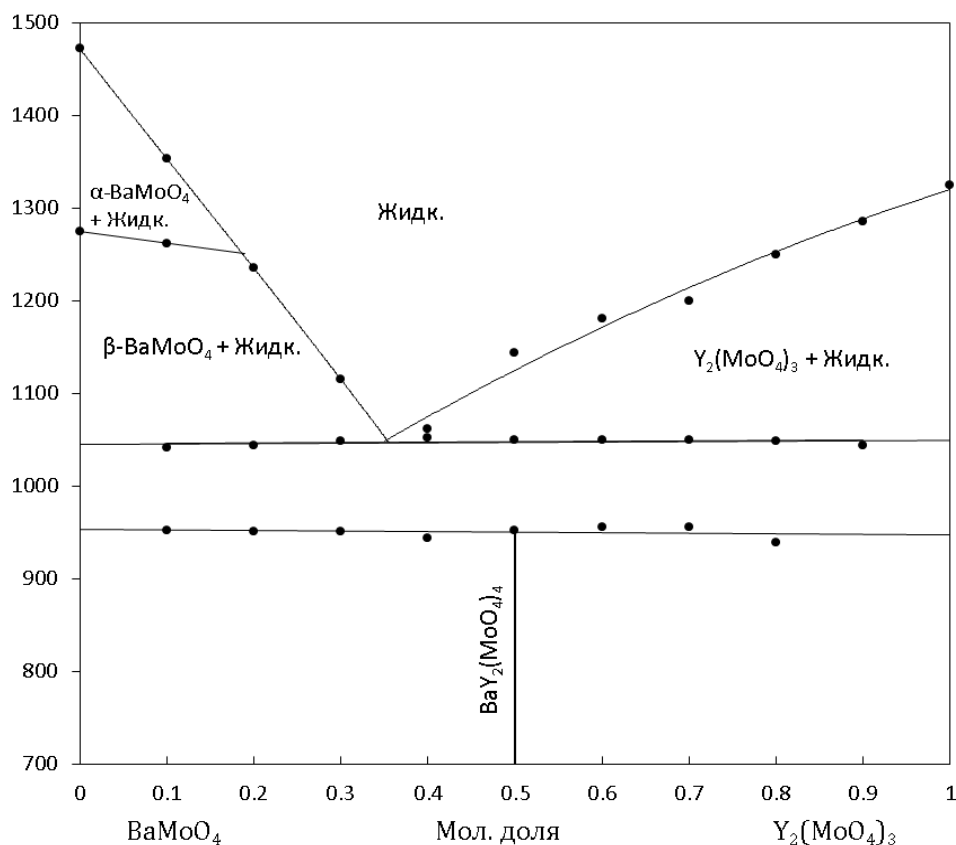


Рис 3.4 – Фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$, построенная по данным ДТА.

3.2. Исследование двойных молибдатов бария-гадолиния, бария-иттрий и барий-висмут как потенциальных активных сред для микроциповых ВКР-лазеров

Соединения $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (где $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$) были синтезированы, и, насколько нам известно, впервые было проведено сравнительное исследование спектров комбинационного рассеяния этих соединений. Было показано, что эти соединения являются потенциальными перспективными активными сред для преобразования лазерного излучения на эффект вынужденного комбинационного рассеяния, в частности, для микроципового саморассеивающего лазера. Пиковые и интегральные сечения наиболее интенсивных полос в спектре комбинационного рассеяния (около 850 см^{-1} и 950 см^{-1}) рассматриваемых соединений сопоставимы по величине с сечениями вольфрамата бария – хорошо известного высокоэффективного кристалла вынужденного комбинационного рассеяния. Было установлено, что пиковые интенсивности вибрации около 850 см^{-1} уменьшаются с уменьшением радиуса и массы катиона R^{3+} . Лучевая стойкость для кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ оценивалась примерно в 500 МВт/см^2 [85].

Благодаря слоистой структуре кристаллы $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ имеют тенденцию расщепляться на плоскопараллельных пластинах толщиной от десятых долей до целых нескольких мм. Поверхности этих сколотых пластин имеют достаточно высокое оптическое качество и не требуют дополнительной полировки, что значительно упрощает процесс изготовления микроципа. В [70] генерация была получена на пластинах, отщепленных от кристалла (BGM), легированного Nd. Результаты этих исследований показывают, что спектральные и лазерные свойства кристалла Nd: BGM очень подходят для миниатюрных лазеров с диодной накачкой, что касается других соединений $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$, то их лазерные характеристики еще не были изучены, насколько нам известно; по-видимому, это связано с трудностью выращивания монокристаллов, поскольку, за исключением $R = \text{Ce} - \text{Gd}$, соединения $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ неконгруэнтно плавятся [40,41] и требуют сложных высокотемпературных методов выращивания раствора. ВКР – свойства

$\text{BaR}_2 (\text{MoO}_4)_4$ также до настоящего времени не изучались. Недавно нами была продемонстрирована возможность выращивания кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ из самофлюса [40]. Исследование спектров комбинационного рассеяния света показало, что соединение является перспективной средой ВКР. В настоящей работе сравнительное исследование КР характеристик (BGM), (BYM) и (BViM) Bi_2O_3 , MoO_3 с чистотой не ниже 4N смешивали в требуемых пропорциях в агатовой ступке и выпекали при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Полноту реакции контролировали с помощью дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре SHIMADZU XRD – 7000 с использованием излучения CuK_α . BGM монокристалл выращивался методом Чохральского в условиях, аналогичных [14]. Кристаллы BViM были получены путем спонтанной кристаллизации из высокотемпературного раствора, как описано в [40]. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с использованием двойного монохроматора DFS – 24 LOMO Photonics. Лазер на парах меди служил в качестве источника возбуждения (желтая линия на $578,2\text{ нм}$). Спектральное разрешение установки составляло около 1 см^{-1} .

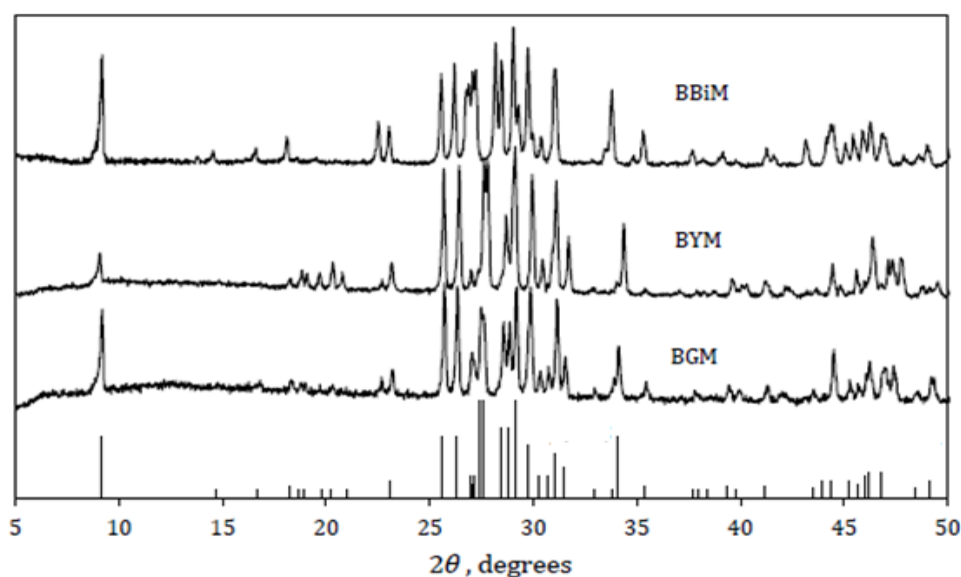


Рисунок 3.5 – Экспериментальная рентгенограмма спеченных порошков BGM, BYM и BViM.[85].

Рентгенограммы спеченных соединений представлены на рисунке 3.5. Видно, что дифракционные картины BGM, BYM, BViM соответствуют

моноклинному $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ с небольшими вариациями в пиковых позициях. Таким образом, твердофазный синтез был практически завершен, насколько мы можем видеть.

На рисунке 3.6 приведены спектры комбинационного рассеяния монокристаллов BViM и BGM и твердофазного спеченного соединения BYM . Поскольку структура из изученных соединений упорядочена, а симметрия низкая, спектры представлены большим количеством хорошо разрешенных острых линий. Низкочастотные и высокочастотные области комбинационных колебаний четко разделены зазором $200 - 250 \text{ см}^{-1}$. Такое поведение обусловлено гетеродесмической природой химических связей в этих соединениях: их структура состоит из анионных комплексов $[\text{MoO}_4]^{2-}$ с сильной внутренней ковалентной связью $\text{Mo} - \text{O}$ и относительно слабой внешней связью с катионами Ba^{2+} и R^{3+} , которые характерны для кристаллов шеелита [38]. Таким образом, в рамановском спектре можно выделить внутренние высокочастотные колебания комплекса $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и внешние низкочастотные колебания катионов и комплекса в целом. Как правило, внутренние колебания анионного комплекса ВКР – активны в шеелитах [1,9]. В случае рассматриваемых соединений в области высоких частот обнаружены две полосы высокой интенсивности около 850 и 950 см^{-1} . Известно, что эффективность ВКР среды можно оценить путем сравнения параметров КР полос (ширины линий $\Delta\nu_R$, интенсивность пиков Σ_{peak} и интегральная интенсивность Σ_{int}) [1]. Мы сравнили параметры рамановских полос соединений BViM , BGM и BYM с параметрами активной $\nu_1 (A_g)$ вибрации ВКР известного материала ВКР BaWO_4 с помощью следующей процедуры. Механические смеси каждого спеченного порошка $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$) и BaWO_4 готовили путем измельчения в агатовой ступке. Порошок BaWO_4 был синтезирован в работе [40].

Массы $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ и BaWO_4 были взяты в пропорции, которая соответствует равным объемам кристаллов (плотности кристаллов рассчитаны по данным XRD [13,41]). Таким образом, сравнение интенсивностей комбинационных колебаний в смесях BaWO_4 и исследуемых соединений

позволяет оценить соотношение интенсивностей для соответствующего единичного кристаллы. Чтобы уменьшить ошибку, вносимую нашей измерительной установкой, из-за ее относительно низкого разрешения (около 1 см^{-1}), деконволюции наблюдаемых спектров и инструментальной функции выполнялись путем аппроксимации реальных спектров суммой лоренцевых величин, как подробно описано в [40].

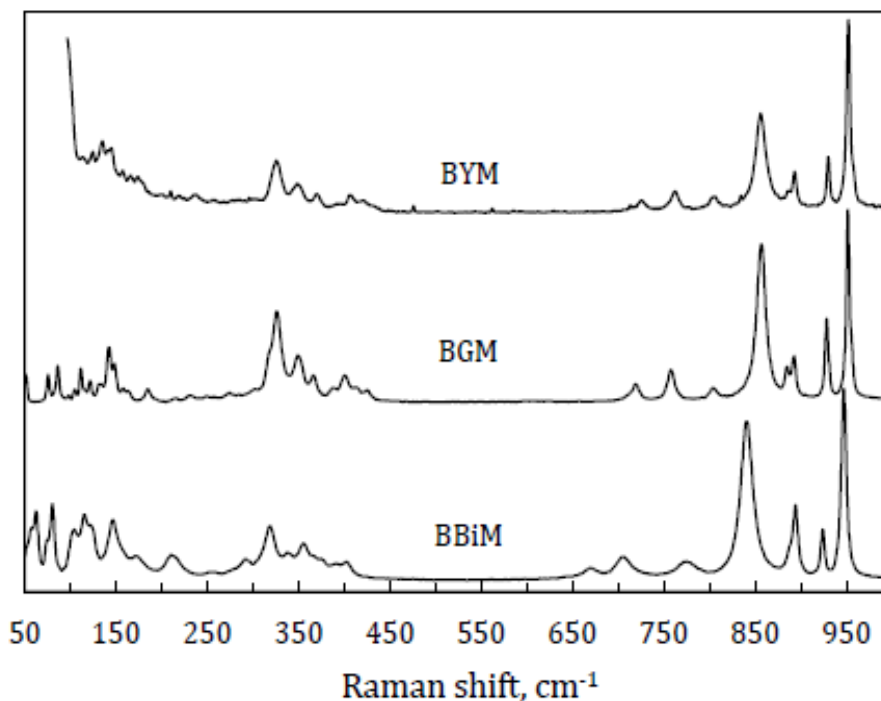


Рисунок 3.6 – Спонтанные спектры комбинационного рассеяния монокристаллов BViM и BGM, а также твердофазного спеченного соединения BYM [85].

В результате были получены параметры индивидуальных КР-полос. Параметры наиболее интенсивных высокочастотных КР полос BViM, BGM и BYM и ВКР – активной полосы BaWO_4 представлены в таблице 3.1. Видно, что интегральные интенсивности КР полос в соединении BViM в несколько раз выше, чем в BGM, BYM и BaWO_4 . Это должно положительно сказаться на усилении ВКР в переходном режиме, когда длительность импульса накачки сравнима с временем фазового ослабления активного режима ВКР [1,2]. Последний не превышает нескольких десятков пикосекунд для оксида кристаллов [2].

Таблица 3.1 – Сравнительные параметры наиболее интенсивных высокочастотных КР полос соединений ВВіМ, ВGM и ВУМ и ВКР – активной полосы $\nu_1 (A_g)$ ВаWO₄ [85].

	Комбинационный сдвиг, см ⁻¹	$\Delta\nu_R$, см ⁻¹	$\Sigma_{\text{инт}}$, отн. единицы.	$\Sigma_{\text{пик}}$, отн. единицы.
ВаWO ₄	925	2,7	1	1
ВаBi ₂ (МоО ₄) ₄	945	4,9	2,41	1,13
	839	13,2	5,49	0,95
ВаGd ₂ (МоО ₄) ₄	951	4,0	1,00	0,63
	856,5	10,6	1,62	0,38
ВаY ₂ (МоО ₄) ₄	952	4,2	1,21	0,72
	855,5	13,0	1,81	0,34

Для более длительных импульсов накачки в стационарном режиме ВКР, в частности, в случае лазеров на микрочипах с Q-коммутиацией и длительностью импульса 0,1 – 1 нс, интенсивность комбинационного пика является основным параметром, определяющим усиление ВКР [1].

Из таблицы видно, что соединения ВВіМ, ВGM и ВУМ демонстрируют примерно одинаковую интенсивность пиков КР моды около 950 см⁻¹, сравнимую с интенсивностью ВКР-активной моды ВаWO₄ (который имеет отличные характеристики ВКР среди шеелитоподобных кристаллов). Пиковая интенсивность вибрации около 850 см⁻¹ уменьшаться с уменьшением радиуса и массы катиона R³⁺. Следует отметить, что наиболее интенсивные колебания около 950 см⁻¹ в рассматриваемых соединениях дают наибольшие стоксовы сдвиги среди всех известных романовских кристаллов шеелита, которые представляют интерес для генерации новой длины волны лазера. Поскольку высокая интенсивность накачки должна превышать порог ВКР, и, следовательно, материал ВКР должен иметь высокую радиационную стойкость, мы оценили порог оптического повреждения кристаллов ВВіМ и ВGM. Nd: YAG Q –

переключаемый лазер с длительностью импульса 10 нс был используется в качестве источника света. Порог оптического повреждения кристаллов ВВіМ и ВGM на сколотой (не полированной) поверхности был оценен как около 500 МВт/см².

3.3. Выводы к главе 3

– Впервые соединение ВаY₂(МоО₄)₄ (ВYМ) было исследовано методами дифференциального термического анализа и высокотемпературной романовской спектроскопии. Обнаружена высокотемпературная модификация ВаY₂(МоО₄)₄ неизвестной структуры, или разложение в твердой фазе.

– Построена фазовая диаграмма системы ВаМоО₄ – Y₂(МоО₄)₃ по данным ДТА. Таким образом, рост кристаллов ВYМ в данной системе затруднительно. Для выращивания необходим поиск растворителя, способного понизить температуру ликвидуса ниже 950 °С.

– Проведено сравнительное исследование комбинационного рассеяния света, которое показало, что кристаллы ВВіМ, ВGM и ВYМ являются потенциальными средами, активными ВКР для стационарного режима ВКР, и, кроме того, кристалл ВВіМ может представлять интерес для переходного ВКР из-за высокого интегрального сечения комбинационных мод. Предположительно, в случае легирования ионами лазера, соединения ВВіМ, ВGM и ВYМ являются привлекательными в качестве активных сред для микрочипа комбинационного рассеяния лазера с само – КР преобразованием. Лучевая стойкость для кристаллов ВаVi₂(МоО₄)₄ и ВаGd₂(МоО₄)₄. оценивалась примерно в 500 МВт/см².

Глава 4. Физико-технологические особенности выращивания методом вытягивания из собственного раствора-расплава и исследование спектральных – люминесцентных свойств полученных монокристаллов

4.1. Разработка методики выращивания кристаллов двойного молибдатов бария-висмута

Ростовые эксперименты проводились в лаборатории роста оптических сред Кубанского государственного университета на промышленной установке для выращивания монокристаллов методом вытягивания из собственного раствора-расплава. Используемый растворитель – MoO_3 . Для синтеза соединений использовались исходные реактивы BaCO_3 , Vt_2O_3 , MoO_3 и Nd_2O_3 . Процесс химической сушки BaCO_3 , Vt_2O_3 , MoO_3 занимал 1 час при $350\text{ }^\circ\text{C}$ и Nd_2O_3 – 2 часа при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Были предварительно синтезированы соединения методом твердофазного синтеза при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов, после этого навески формировались смеси требуемых соотношений реагентов, затем загружались в шаровую мельницу и перемалывались, этот процесс занял 20 часов, затем путем гомогенизированной смеси синтезировалась в платиновом тигле при $700\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, в течение 8 часов в печи сопротивления. Полнота прохождения реакции оценивалась визуально, критерием служило образование однородной спеченной массы, ростовые эксперименты проводились в воздушной атмосфере. Схема и фото ростового узла, используемого в экспериментах, приведены на рисунке 4.1. Внутри теплоизолирующей оболочки 1, сформированной из керамики на основе оксидов алюминия и циркония, располагался платиновый тигель 2, заполненный расплавом до уровня 2 – 3 мм от верхнего края, 3. На расстоянии 1 – 2 см от верхнего края тигля, в зоне растущего кристалла 4 находился нагреватель сопротивления 5. На начальной стадии экспериментов в качестве нагревательного элемента использовалась фехрелевая проволока, диаметром 1 мм или лента, и длиной около 10 метров, навитые на кварцевую трубу, диаметром 70 мм и высотой 150 мм. Однако такой нагреватель оказался недолговечным – при

рабочих температурах ~ 800 °С После целого дня, чтобы достичь идеальных условий печи с точки зрения температурной стабильности, расплав перемещался стержнем платины, чтобы идеально перемешать химические элементы. В расплаве появились некоторые плавающие примеси на поверхности.

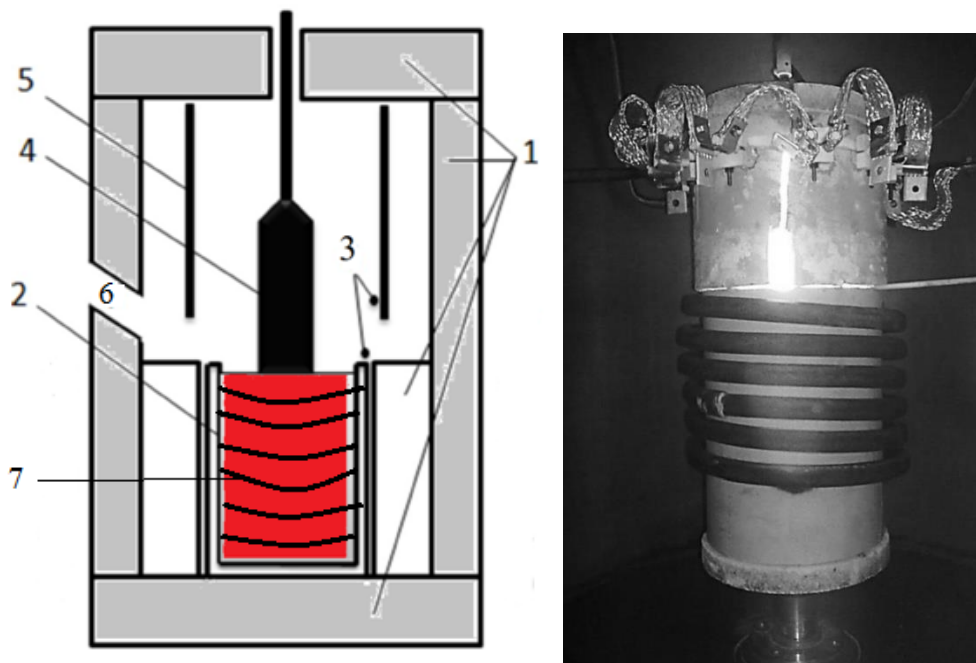


Рисунок 4.1 – Конструкция и фото ростового узла, используемого в экспериментах для выращивания кристаллов $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$: 1 – теплоизоляция, 2 – тигель, 3 – термопары, 4 – растущий кристалл, 5 – нагреватель сопротивления, 6 – окно наблюдения, 7 – проволока из фихраль для нагревания [86].

Термопары 3 использовались для относительной оценки температурных условий. Окно наблюдения 6, размером 10x10 мм располагалось на уровне верхнего края тигля. Скорость вращения кристалла составляла $10 - 60 \text{ мин}^{-1}$, скорость вытягивания $0,3 - 0,5 \text{ мм/час}$. Использовалась система автоматического поддержания диаметра кристалла, осуществляющая регулировку мощности. Выращивание производилось на затравки, вырезанные в направлении по окончании процедуры роста, производился отрыв кристалла от расплава, отжиг в течение 2 часов и охлаждение до 25 °С со скоростью $35 - 50$ °С/час.

Чтобы определить Н/D-фронта кристаллизации, были выполнены следующие шаги: визуально контролировали затравку при касании расплава и при

отрыв от расплава и по форме мениска определяли сторону кристаллизации по высоте мениска $\sim \pm 3$ мм, а при утверждении определяли скорость роста кристалла при большой скорости вытяжки 4 мм/ч. Из формы сформированного кристалла (Конечно, та часть, которая выросла с такой скоростью, не считается чистым кристаллом или вообще деформированным кристаллом (поликристаллы)), Конечно, развивающаяся часть была переплавлена. Было подтверждено правильное направление кристалла. Кроме того, для оценки размера изменения веса был использован датчиком, связанный с механизмом вытягивания, и была вычислена ошибка по донне датчик ± 55 мг.

Определение температурного градиента печи, используемой при выращивании кристаллов, является очень важным фактором в получении чистого кристалла.

Кристалл $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ имеет моноклинную структуру, это означает, что кристаллическая решетка содержит много пустых мест, поэтому условия для роста чистого кристалла очень точны, и здесь температурный градиент печи играет существенную роль в этом процессе.

Для измерения температурного градиента в печи использовалась термопара платинородий-платинородиевые – Тип В, рисунок (4.2).

Термопара была установлена к держателю вместо заправки, после этого, держатель опущен в печи, схема указана на рисунке (4.3), затем процесс начал подтягиваться шаг 0,5 – 1мм. Температура измерялась на уровне расплава до конца печи. После этого программа нарисовала график, который определяет связь между температурным градиентом и расстояния от расплава, измеренными в печи, эти измерения были использованы на нескольких печах для достижения требуемого температурного градиента.



Рисунок 4.2 – Общий вид термопары тип В.

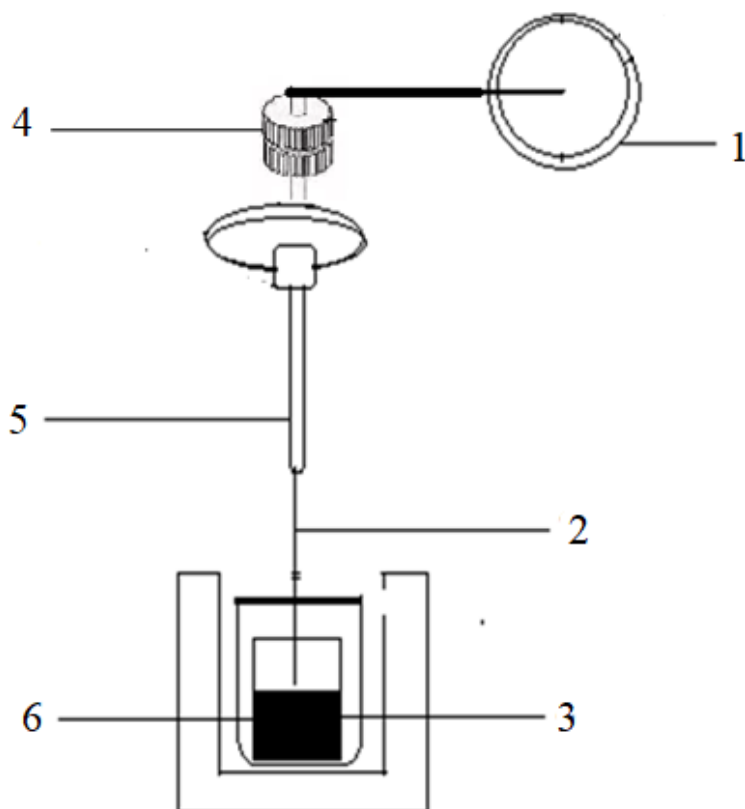


Рисунок 4.3 – Схема установки для измерения теплового градиента печи: 1 – колеса для контроля подъемной механики; один оборот соответствует подъему на 5 мм, 2 – термопара, 3 – тигель, 4 – шаговый двигатель, 5 – фиксатор, 6 – расплав.

На рисунке 4.4 показано распределение температуры в двух разных печах, они созданы для выращивания кристалла двойного молибдата бария-висмута при помощи печи (а) были выявлены лучшие результаты второго типа.

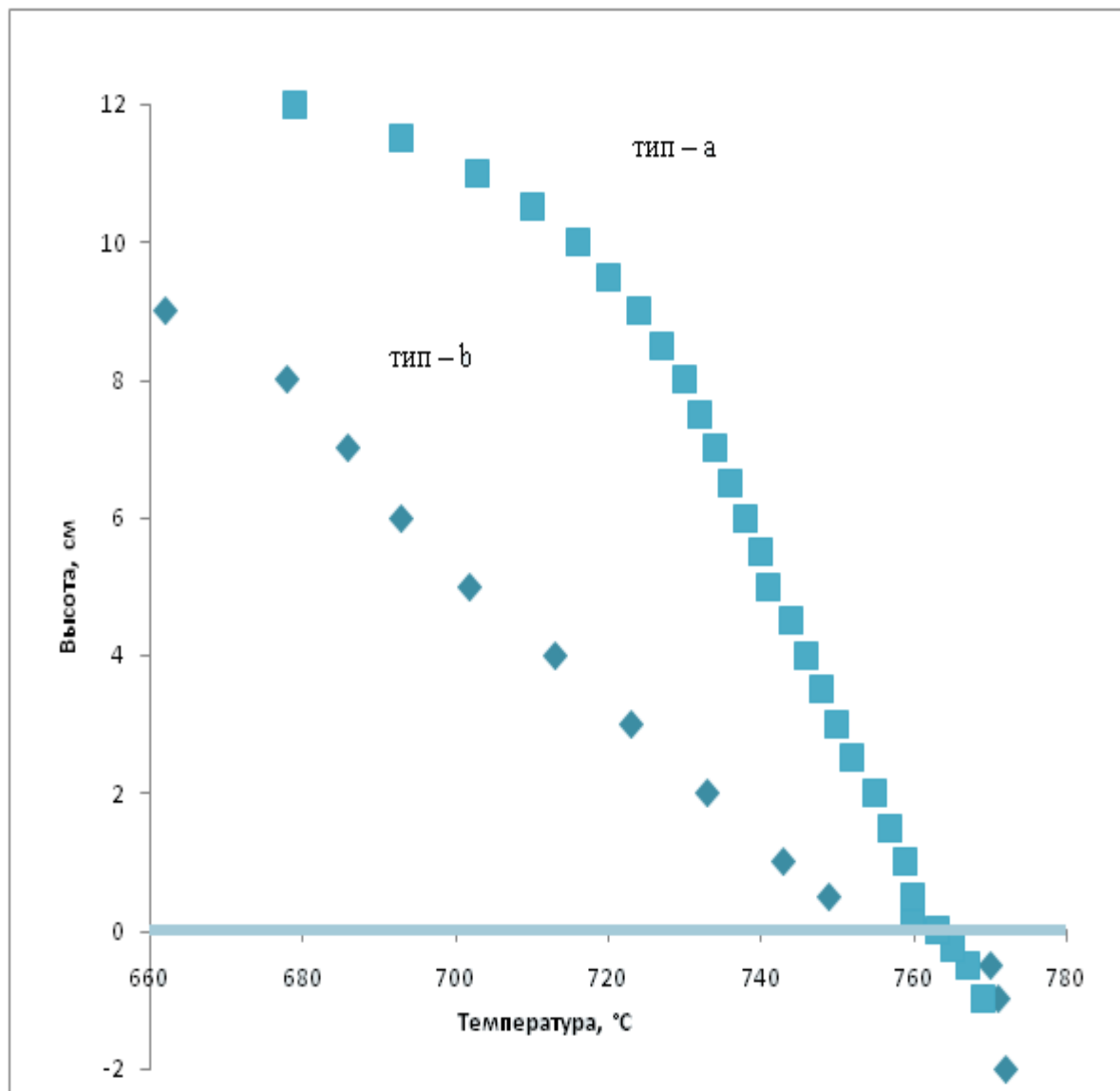


Рисунок 4.4 – Зависимость распределения температуры над поверхностью расплава [87].

Согласно исследованной ранее фазовой диаграмме [40] был определен исходный состав раствора – расплава 66% $\text{BaBi}_{1,96}\text{Nd}_{0,04}(\text{MoO}_4)_4$ – 34% $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Использовались реактивы чистотой не ниже 99,99%. Соединения $\text{BaBi}_{1,96}\text{Nd}_{0,04}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ после подготовки навески, затем затравку

устанавливали в стержень или держатель, соединенный с механизмом вращения и подъема рисунок 4.5.

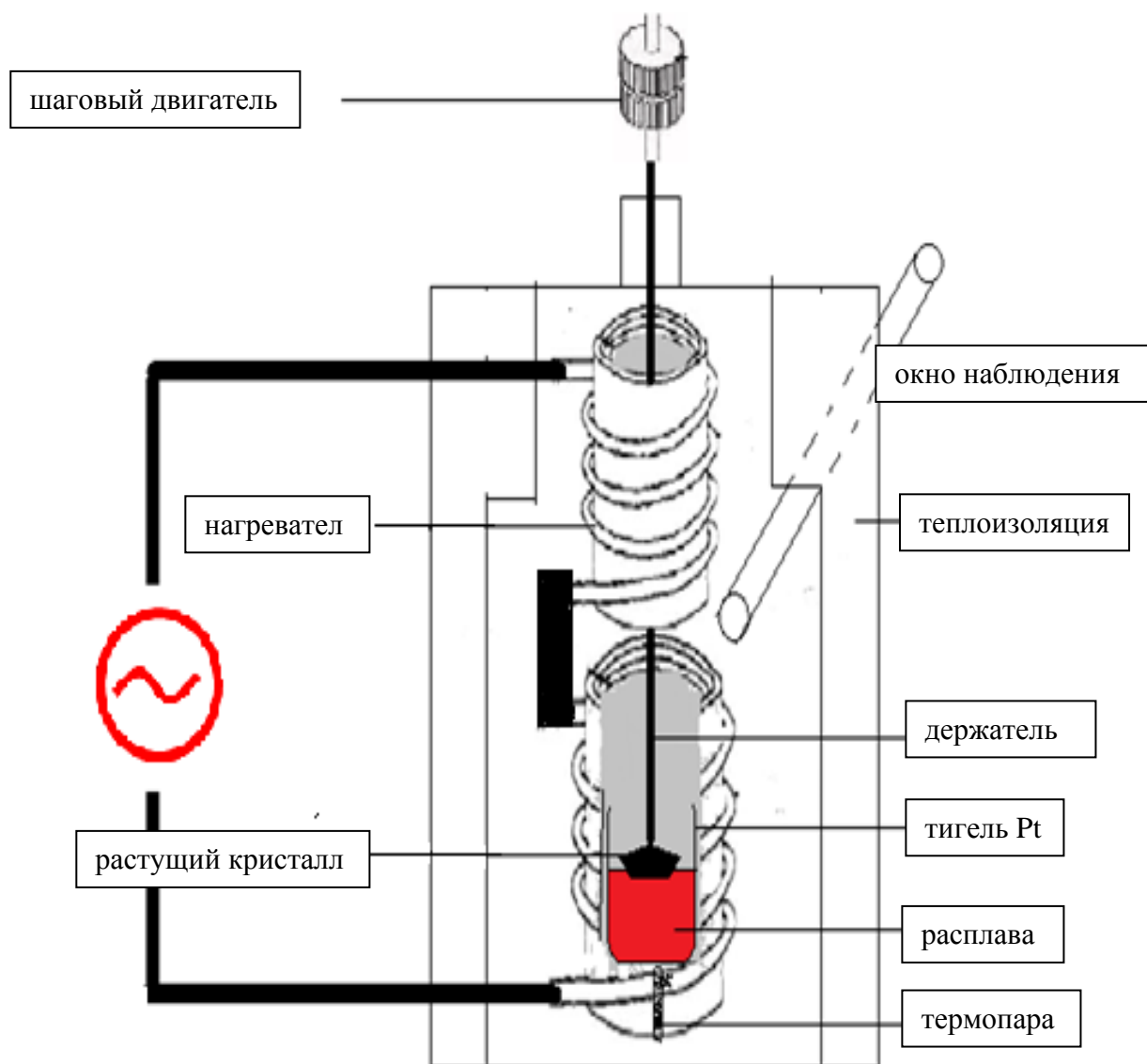
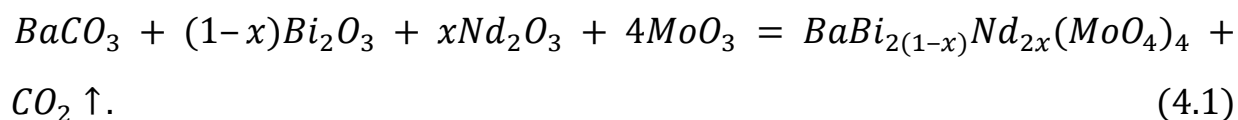


Рисунок 4.5 – Схема ростовой системы [88].

Стехиометрическое количество сырья взвешивали в соответствии со следующей химической реакцией, где x – концентрация Nd,



Растворитель, который использован MoO_3 при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ начал испаряется, пары растворителя конденсируются на затравку держателя в виде

глянцевых лент (рисунок 4.6), и это, конечно, одна из проблем, с которыми столкнулись в процессе кристаллизации. Как мы полагаем, пары раствора влияют на чистоту кристалла и в дополнение к различным концентрациям материалов, которые участвовали в реакции, но когда процесс кристаллизации был закончен, пары конденсата растворителя весили около 2 гр. Через нескольких дней процесса кристаллизации фактически было подтверждено, что эта скорость испарения не представляет значительного риска для концентраций исходных реактивов.

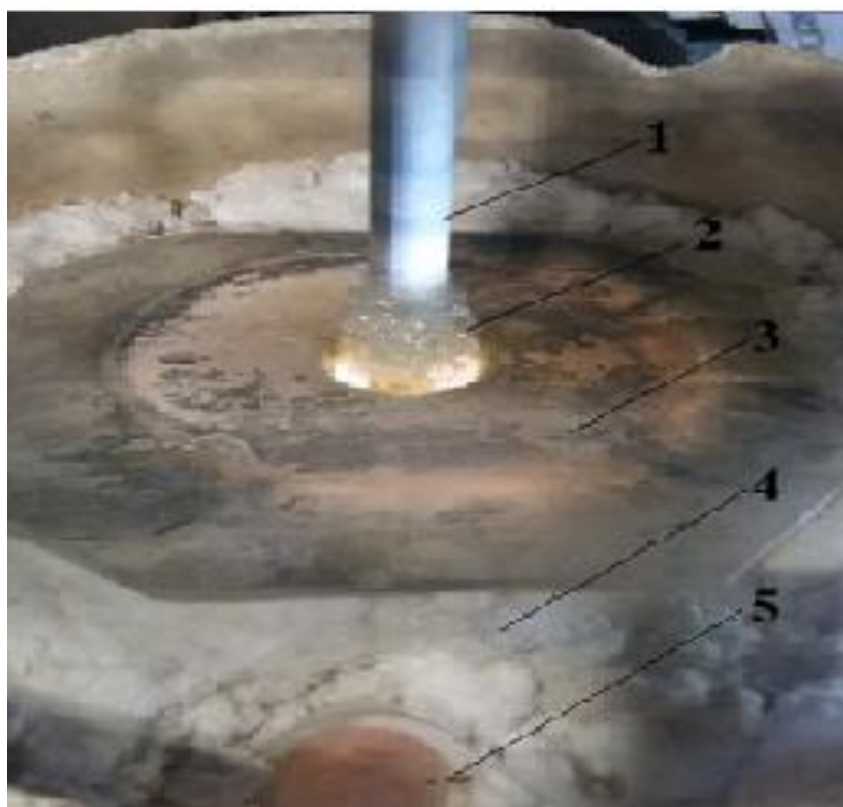


Рисунок 4.6 – Фото конструкции верхней части теплового узла. 1 – держатель заправки, 2– пары MoO_3 , 3 – крышка теплового узла, 4 – теплоизоляция (вата), 5– окно наблюдения.

В таблице 4.1 условия выращивания Nd: BaBi₂(MoO₄)₄, концентрация Nd³⁺ в кристалле составили:

- 6 ат. % ($3,6 \cdot 10^{20}$ ионы см⁻³) (№ :2, 3, 4, 5, 6);
- 2.42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20}$ ионы см⁻³) (№: 7, 8).

Таблица 4.1. Условия выращивания легированных монокристаллов бария-висмута Nd: BaBi₂(MoO₄)₄.

Скорость вытягивания мм/час	Скорость снижения температуры °C/сутки	Градиент температуры °C/см	Скорость вращения об/мин	Результат
1	2	15	40	№1. Нет роста кристаллов.
0,5	2	15	40	№2. Поликристаллы. Очень маленькие монокристаллические кристаллы рисунки 4.7а.
0,5	1	13	40	№3. Поликристаллы. маленькие монокристаллические кристаллы рисунки 4.7б.
0,3	1	13	40	№4. Примерно также результат как №3, но (часть который вырос, поликристаллы) был более жестким и более взаимосвязанным, чем предыдущий эксперимент рисунок 4.7в.
0,3	0,5	11	40	№5. Маленькая монокристаллическая пластина выросла 4x3x0,5 мм ³ , после этого рост стал случайным и образовался Поликристаллы. рисунки 4.7г.

Продолжение таблицы 4.1

0,3	0,5	10	40	<p>№6. Хорошее оптическое Качество. Полученный образец кристалла представлял собой пластину: 14x8x1 мм³. После этого рост стал случайным и образовался поликристаллы, концентрация Nd³⁺ в кристалле 6 ат. % (3,6·10²⁰ ионы см⁻³) рисунок 4.7д.</p>
0,3	0,5	8	40	<p>№7. Полученный кристалла хорошее оптическое качество 45x(10 – 20)x (1,03 – 1,38) мм³, концентрация Nd³⁺ в кристалле составила 2.42 ат. % (1,46·10²⁰ см⁻³). рисунок 4.7е.</p>
0,3	0,5	8	60	<p>№8. Прозрачный, центральный Дефект, заметно в этом эксперименте, что толщина кристалла увеличилась на 4 мм и нижний кристалл является вогнутым из-за скорости вращения, кристалл был почти полностью прозрачный и без дефектов, но во время охлаждения рисунок 4.7ё.</p>

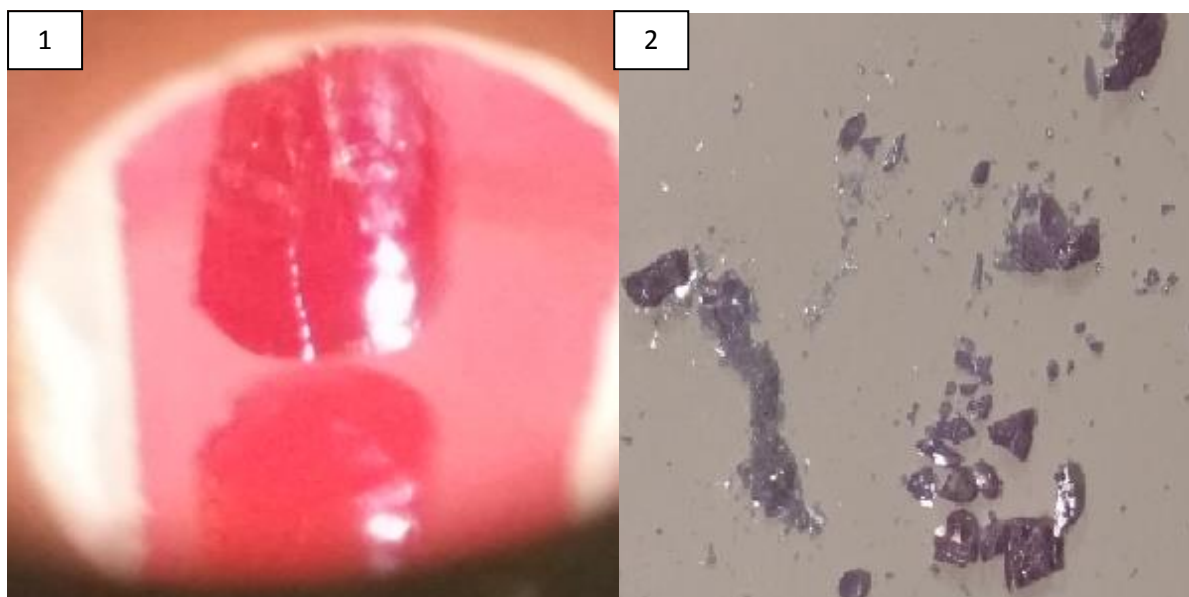


Рисунок 4.7а – Фото поликристаллов Nd^{3+} : ВВiМ образовались при условии: градиент температуры $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и скорость вытягивания $1\text{ мм}/\text{час}$.

- На фотографии № 1 показан растущий кристалл в печи и на нем видны неровности в кристаллической структуре, кроме того, непрозрачные из-за распределенных дефектов, поэтому процесс кристаллизации был остановлен.
- Фотография № 2 показывает обломки кристалла, показанного на фотографии № 1, после охлаждения, поликристаллы разрушались сразу после охлаждения.

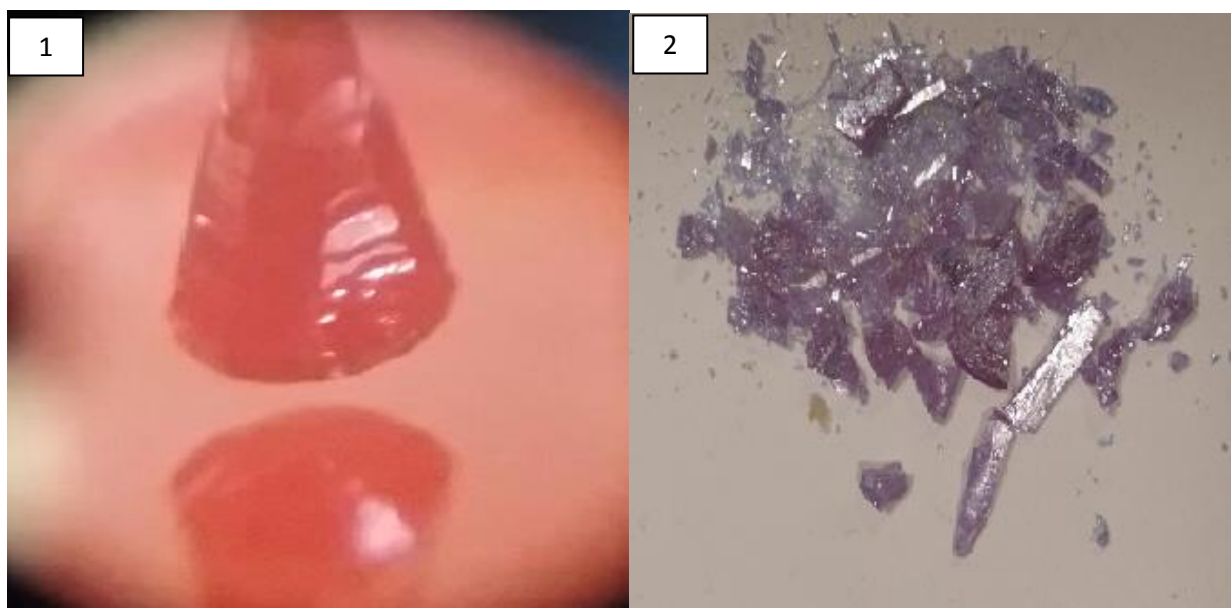


Рисунок 4.7б – Фото монокристалла Nd^{3+} : ВВiМ образованного при условии: градиент температуры $13\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и скорость вытягивания $0,5\text{ мм}/\text{час}$.

– На фотографии № 1 показан растущий кристалл в печи видно однородность внешней формы кристалла и монокристаллического блеска, но также кристаллические дефекты появились во время роста, поэтому процесс кристаллизации остановлен, но результаты лучше, чем в предыдущем эксперименте. – Фотография № 2 показывает обломки кристалла после охлаждения, видно монокристаллические части были больше, чем предыдущий эксперимент, и твердость кристаллов была лучше, так как он не разрушался сразу после охлаждения.

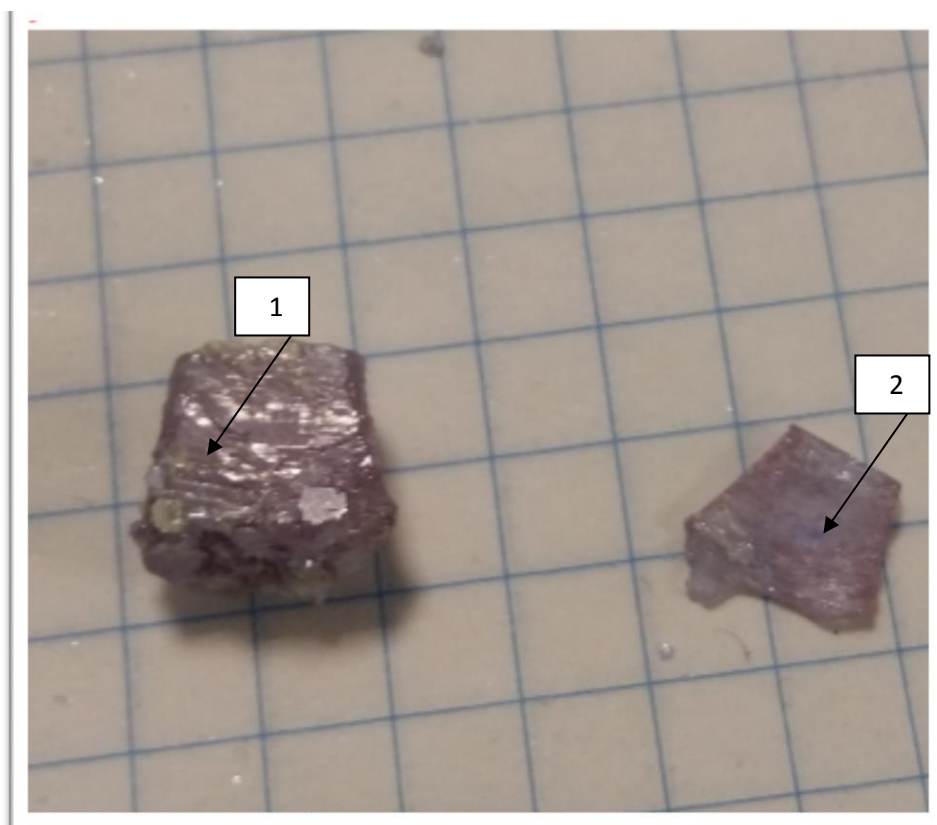


Рисунок 4.7в – Фото кристалла Nd^{+3} : ВВіМ образованного при условии: градиент температуры $13\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и скорость вытягивания $0,3\text{ мм}/\text{час}$.

– На этой фотографии кристалл, возникающий после охлаждения, разделен на две половины, Первая половина представляет поликристалла, и 2 монокристалла, но недостаточно прозрачно, для исследования, кристаллическая структура в этом эксперименте была когерентной, но также во время роста возникли дефекты, поэтому процесс роста остановлен.



Рисунок 4.7г – Фото монокристалла Nd^{3+} : ВВиМ образовался при условии: градиент температуры $11\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и скорость вытягивания $0,3\text{ мм}/\text{час}$.

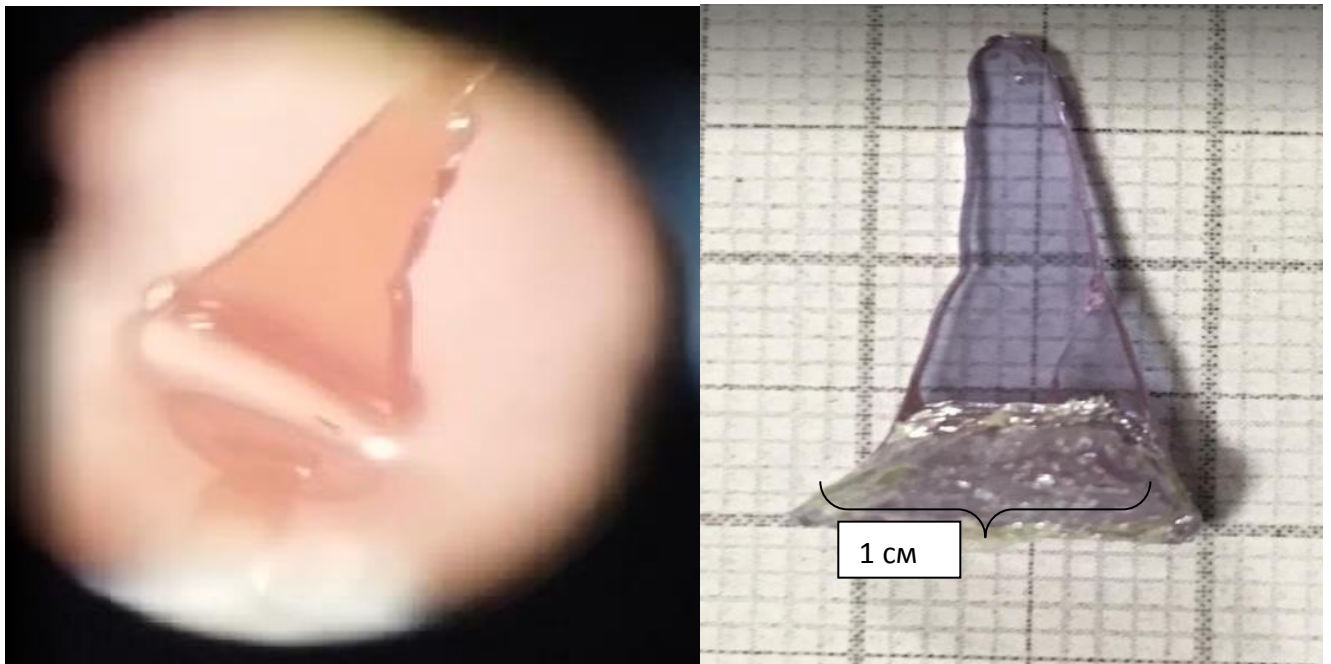


Рисунок 4.7д – Фото монокристалла Nd^{3+} : ВВиМ образовался при условии: градиент температуры $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и скорости вытягивания $0,3\text{ мм}/\text{час}$, концентрация Nd^{3+} в кристалле $6\text{ ат.}\%$ ($3,6 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$) [89].

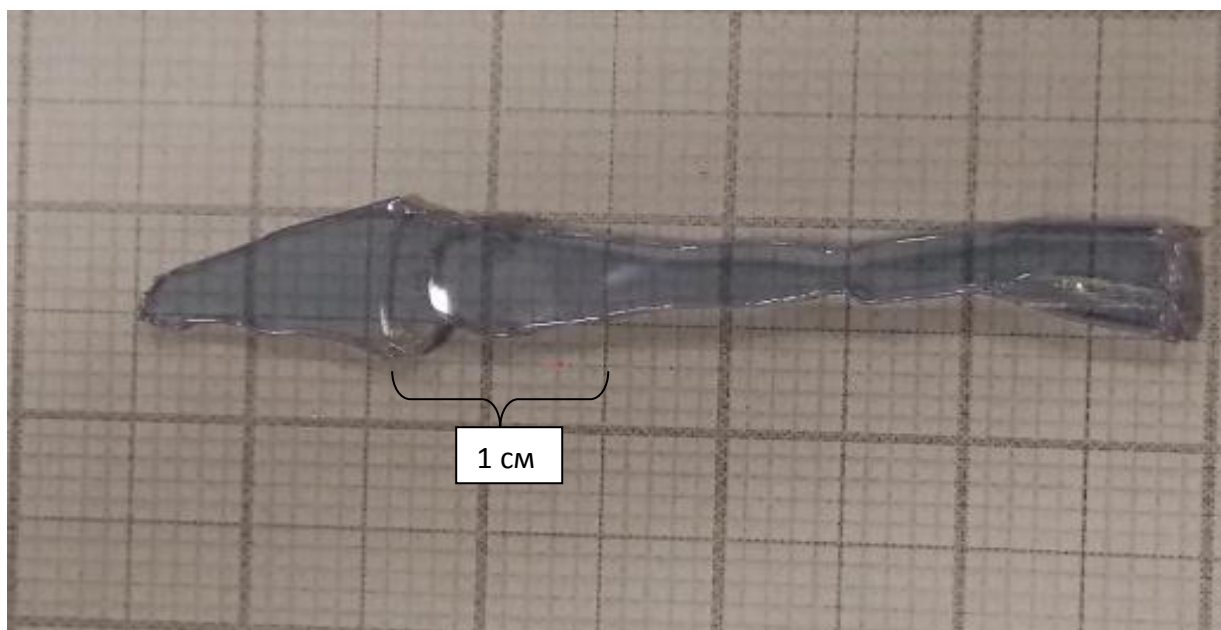


Рисунок 4.7е – Фото монокристалла Nd^{3+} : ВViM образовался при условиях: градиент температуры $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и скорости вытягивания $0,3\text{ мм}/\text{час}$, концентрация Nd^{3+} в кристалле $2,42\text{ ат. \%}$ ($1,46 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$) [89].

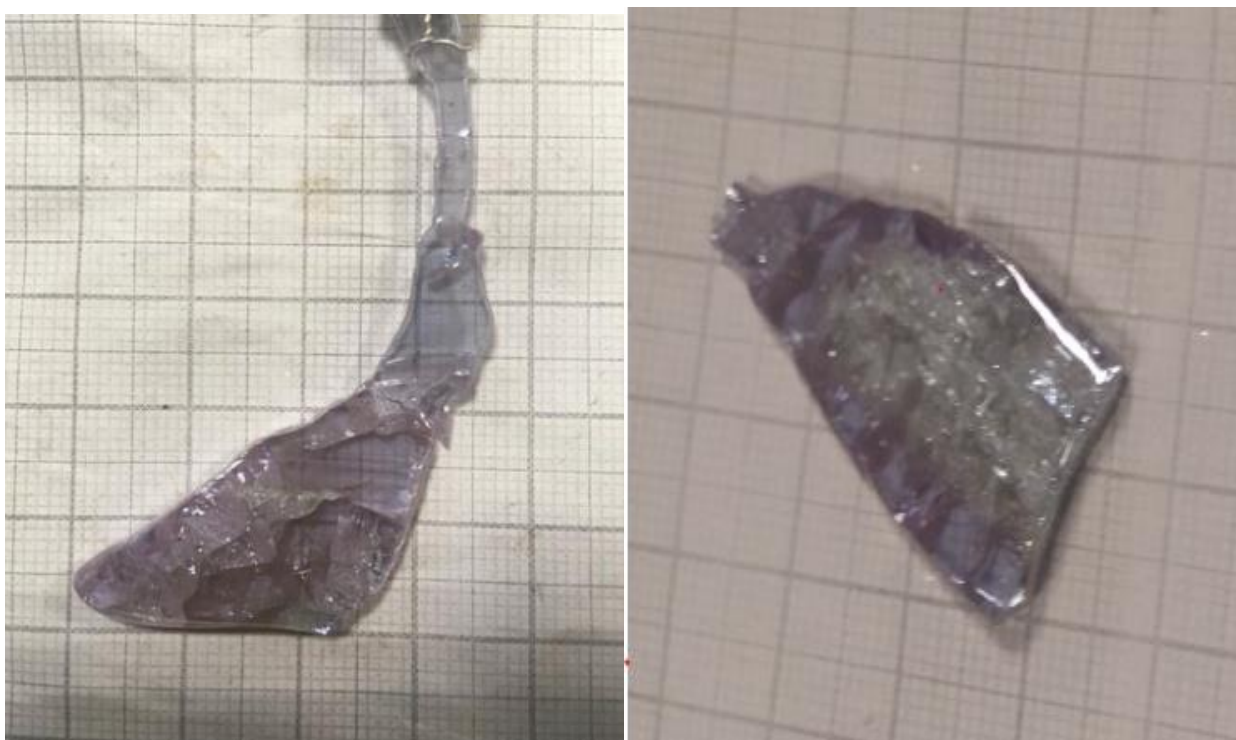


Рисунок 4.7ё – Фото кристалла Nd^{3+} : ВViM образовался при увеличении скорости вращения от 40 (стандарт) до 60 об/мин, градиент температуры $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ и скорости вытягивания $0,3\text{ мм}/\text{час}$.

4.2. Исследование оптических свойств полученных монокристаллов

4.2.1. Спектр пропускания кристаллов двойного молибдата бария-висмута

Получен образец кристалла $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$, на нем проведены исследования спектроскопического пропускания (рисунок 4.8), спектр пропускания получен на ИК-фурье спектрометре Vertex 70. Спектр показывает, что кристалл $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$ прозрачен до 2000 см^{-1} .

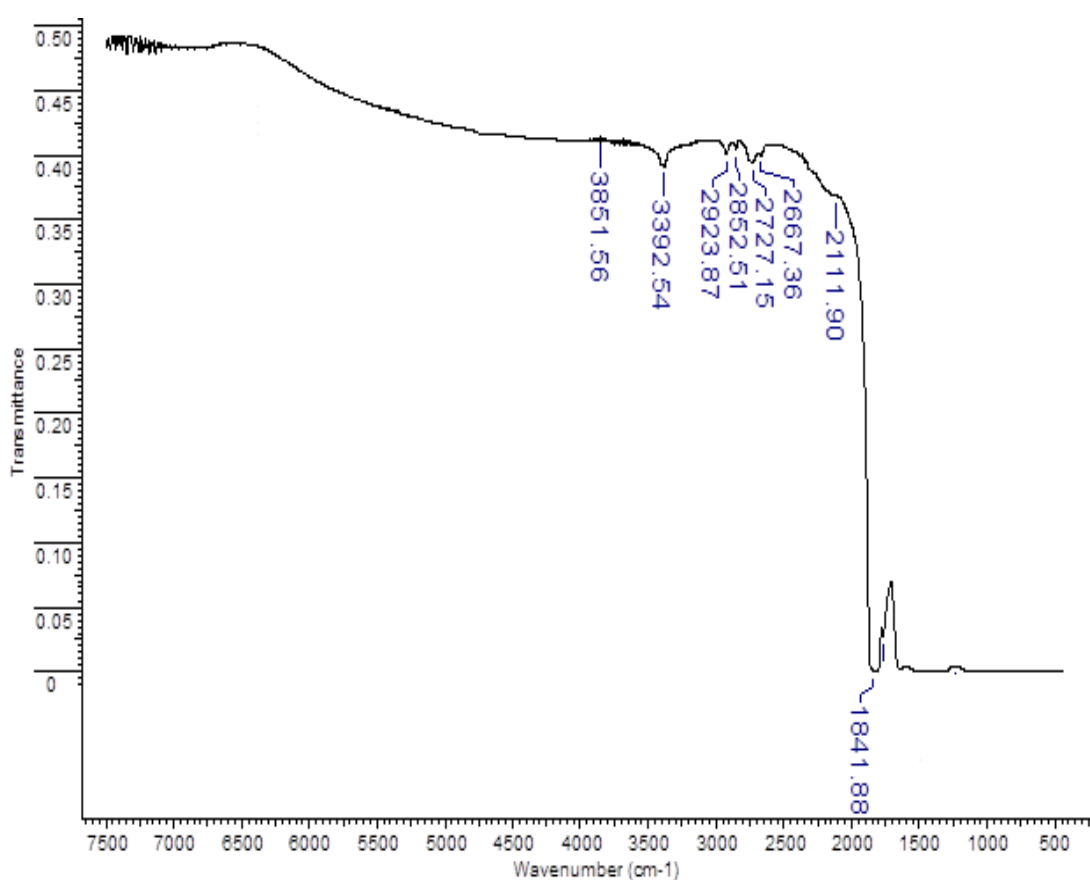


Рисунок 4.8 – Спектр пропускания в диапазоне от 500 до 7500 см^{-1} монокристалла $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$ [90].

Монокристаллы двойного молибдатов бария-висмута прозрачны в области спектра $0.38 - 5.4 \text{ мкм}$ (рис. 4.8 а и 4.9), лишь в области 5 мкм имеется пик поглощения.

Проведенное исследование кристаллов двойного молибдатов бария-висмута методами спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния позволили предсказать и подтвердить перспективность применения новых кристаллов $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$ для ВКР-лазеров.

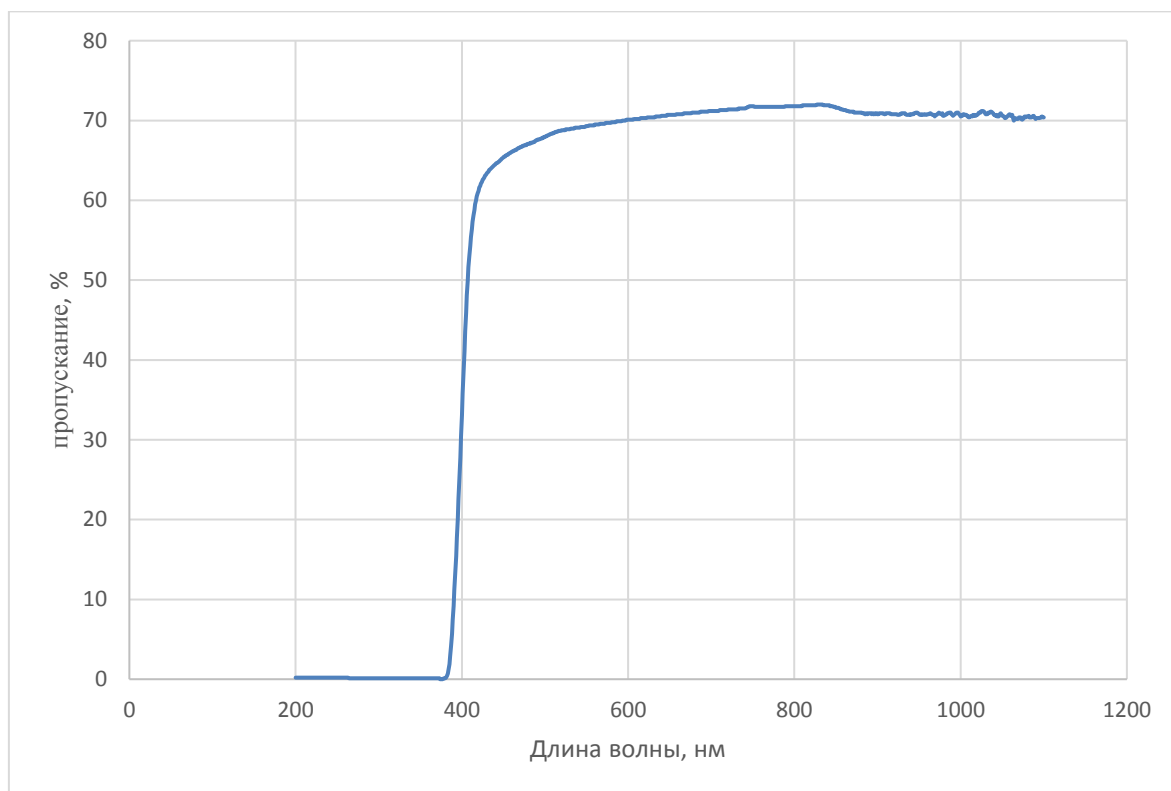


Рисунок 4.9 – Спектр пропускания в диапазоне от 200 до 1200 нм $\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$.

4.2.2. Спектрально-люминесцентные свойства кристалла: $\text{Nd}^{3+}:\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$, концентрация неодимом в кристалле 6 ат.%

Полученный образец кристалла $\text{Nd}:\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$, который представлял собой пластину $14 \times 8 \times 1 \text{ мм}^3$, показан на рисунках 3.8е, на нем были проведены спектроскопические исследования.

Концентрация Nd^{3+} в кристалле определялась с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра и составила 6 ат.%($3,6 \cdot 10^{20}$ ионы см^{-3}). Таким образом, коэффициент распределения Nd^{3+} без учета растворителя $\text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$, находящегося в расплаве, составил $k = 3$. Спектр поглощения регистрировался на спектрофотометре Hitachi U-3900 с разрешением 0,5 нм. Спектр люминесценции и кинетики затухания люминесценции возбуждались полупроводниковым лазером с длиной волны 808 нм, и регистрировались с использованием монохроматора МДР-23 и германиевого фотодиода.

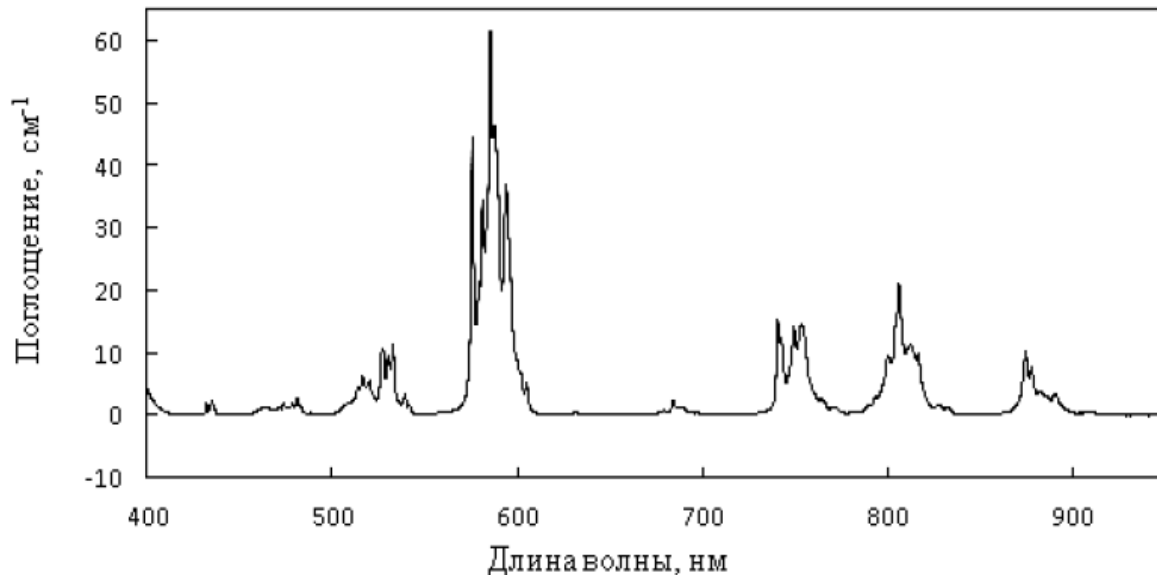


Рисунок 4.10 – Спектр поглощения $\text{Nd}:\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$, концентрация Nd^{3+} в кристалле 6 ат.%($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) [91].

На рисунке 4.10 представлен неполяризованный спектр поглощения $\text{Nd}:\text{BaVi}_2(\text{MoO}_4)_4$, записанный вдоль кристаллографической оси c , на основе

которого были рассчитаны интегральные коэффициенты поглощения. Сечение поглощения на длине волны 806.2 нм составило $5.8 \cdot 10^{-20}$ см².

Силы линий были рассчитаны согласно [92]:

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\lambda e^2 N_0} \left(\frac{9}{n^2+2} \right) \int k(\lambda) d\lambda, \quad (4.2)$$

где J и J' – суммарный угловой момент верхнего и нижнего уровней, N_0 – концентрация ионов Nd³⁺, λ – длина волны полосы поглощения, соответствующей переходу $J \rightarrow J'$, множитель $\frac{9}{n^2+2}$ учитывает внутрикристаллическое поле, в котором расположены ионы активатора, c – скорость света, e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, $\int k(\lambda) d\lambda$ – интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра. При расчетах бралась концентрация ионов неодима $3.6 \cdot 10^{20}$ см⁻³ и показатель преломления $n = 2$. Результаты расчетов представлены в таблице 4.2.

Согласно теории Джадда – Офельта, сила линии электродипольного перехода определяются следующей формулой [72, 73]:

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L, J) \| U(t) \| (S', L', J') \rangle|^2, \quad (4.3)$$

где Ω_t – параметры Джадда-Офельта, $\langle \| U(t) \| \rangle$ – дважды редуцированные матричные элементы ранга t между состояниями, характеризуемыми квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') . Значения матричных элементов для Nd³⁺ взяты из [93].

Приравнивая друг другу правые части выражений (4.2) и (4.3) и решая полученную переопределенную систему уравнений методом наименьших квадратов, были найдены значения параметров интенсивности Ω_t (таблица 4.3).

Таблица 4.2 – интегральные коэффициенты поглощения и силы линий в кристалле Nd: BaBi₂(MoO₄)₄ [91].

Переход	$k, \text{см}^{-1}$	$S, \text{см}^2 \cdot 10^{-20}$
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	105,61	1,74
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	270,71	4,86
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	228,00	4,41
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	16,13	0,342
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	2,62	0,0599
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	770,86	19,1
${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	155,04	4,27
${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	31,53	0,954
${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	6,64	0,223

Таблица 4.3 – Параметры интенсивности электронных переходов Nd³⁺ в Nd:BaBi₂(MoO₄)₄ в сравнении с другими кристаллами [91].

Кристалл	Концентрация, at%	$\Omega_2 \times 10^{-20},$ см ²	$\Omega_4 \times 10^{-20},$ см ²	$\Omega_6 \times 10^{-20},$ см ²	X
BaBi ₂ (MoO ₄) ₄	6	14,41	7,916	5,99	1,32
BaGd ₂ (MoO ₄) ₄ [14]	2,12	14,964	5,044	3,580	1,41
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ [77]	0,76	0,2	2,7	5,0	0,54
KLa(WO ₄) ₂ [94]	3,08	3,089	1,038	1,042	0,99
Gd ₂ (MoO ₄) ₃ [95]	3	8,54	5,53	6,78	0,81

На основе значений параметров были рассчитаны вероятности переходов:

$$A(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\lambda e^2 N_0} \left(\frac{9}{n^2+2}\right) \sum_{t=2,4,6} \Omega t |\langle (S, L)J \| U(t) \| (S', L')J' \rangle|^2. \quad (4.4)$$

Коэффициент ветвления люминесценции, определяющий количественное соотношение распределения переходов между каналами излучения, имеет следующий вид:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J')\tau_r. \quad (4.5)$$

Результаты расчетов вероятностей переходов и коэффициентов ветвления представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Вероятности электронных переходов и коэффициенты ветвления для ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ [91].

	A, c^{-1}	β
${}^4I_{15/2}$	39,37	0,41
${}^4I_{13/2}$	763,11	8,02
${}^4I_{11/2}$	4173,54	43,88
${}^4I_{9/2}$	4536,01	47,69

Вероятность спонтанного излучения и излучательное время жизни τ_r , связаны следующим образом:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')}, \quad (4.6)$$

суммирование проводится по всем нижележащим уровням J' . Излучательное время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ для рассматриваемого кристалла составило 105 мкс.

Квантовая эффективность определяется как

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_r}. \quad (4.7)$$

Кинетика затухания люминесценции Nd^{3+} в $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ (рис. 4.11) является моноэкспоненциальной с временем жизни 82 мкс, соответственно квантовая эффективность составила 78%.

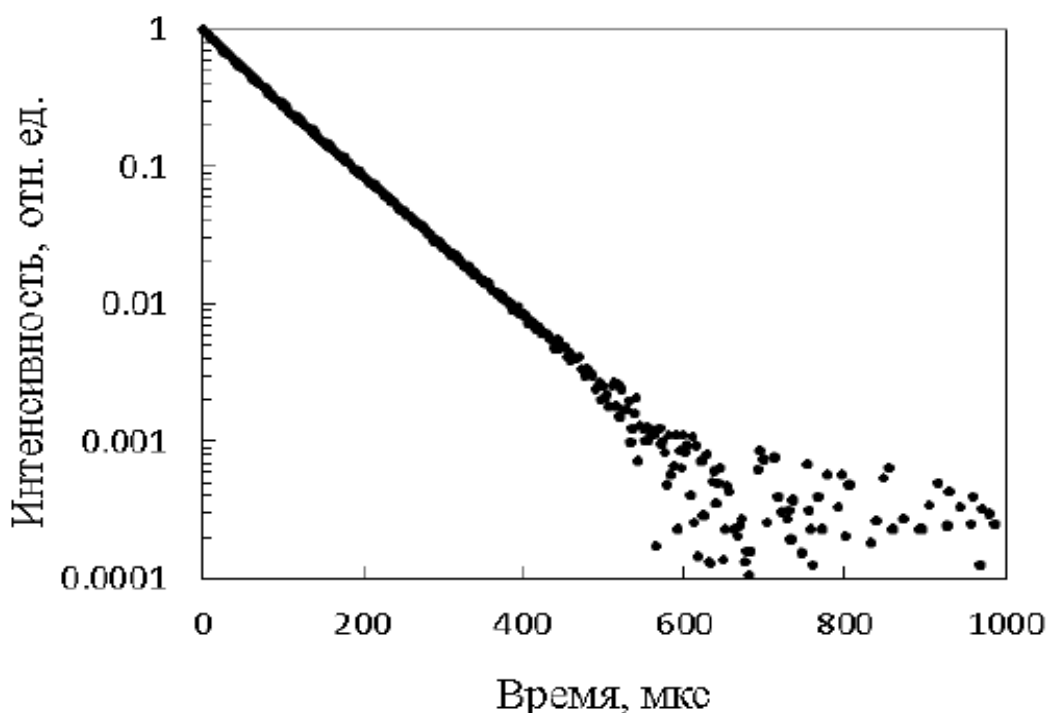


Рисунок 4.11 – Кинетика затухания люминесценции $\text{Nd: BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ [91].

На рисунке 4.12 представлены зависимости времени жизни и произведения $C \cdot \tau_f$ от концентрации неодима C (для концентраций меньших, чем в кристалле, время жизни измерено на твердофазно синтезированных порошках $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$). Видно, что даже при концентрации неодима 6 ат. % ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) произведение $C \cdot \tau_f$ продолжает возрастать с ростом концентрации, хотя и приближается к насыщению. Таким образом, кристалл $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ перспективен, как высококонцентрированная лазерная среда, например, для микрочиповых лазеров.

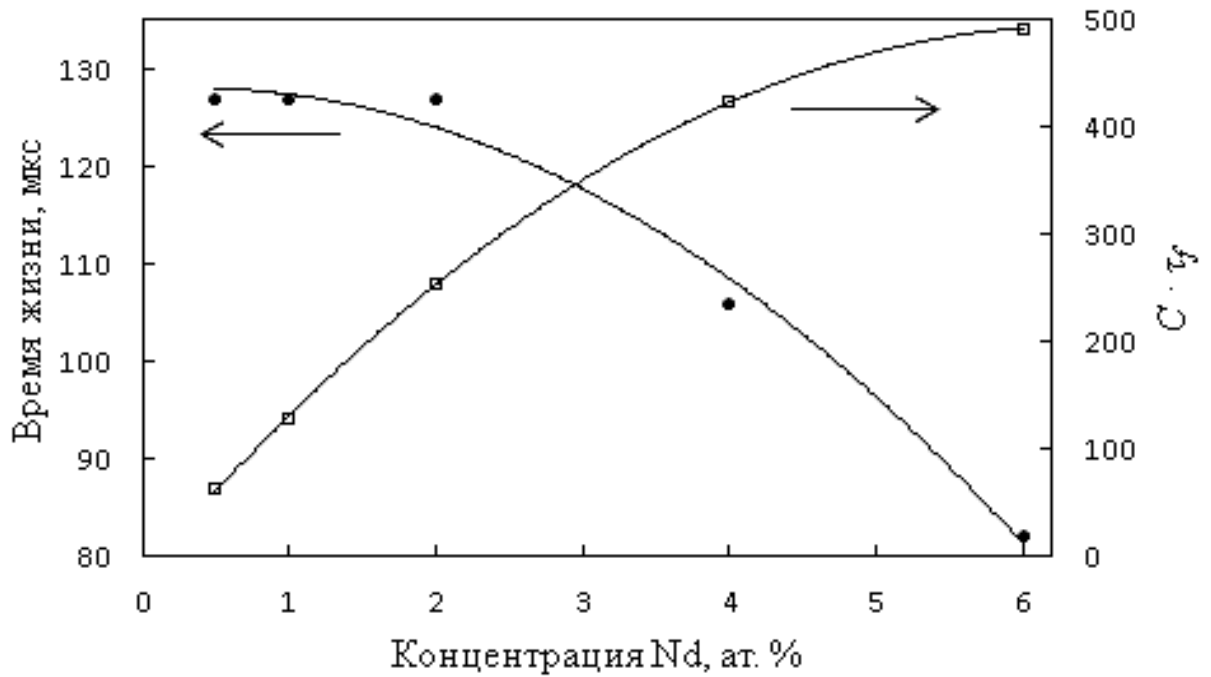


Рисунок 4.12 – Зависимости времени жизни и произведения $C \tau_f$ от концентрации Nd [91].

На рисунке 4.13 представлен спектр люминесценции кристалла Nd:BaBi₂(MoO₄)₄. Сечения испускания вычислялись согласно выражению

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n^2 \tau_r c \Delta\lambda}, \quad (4.8)$$

где λ – длина волны лазерного перехода, β – соответствующий коэффициент ветвления люминесценции, n – показатель преломления среды, c – скорость света, τ_r – излучательное время жизни уровня, $\Delta\lambda$ – ширина линии испускания на половине ее максимума интенсивности. Эффективная ширина линии определялась следующим выражением

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \frac{\int I d\lambda}{I_p}. \quad (4.9)$$

где $\int I d\lambda$ представляет собой площадь под линией испускания, I_p – пиковая интенсивность люминесценции, соответствующая λ_p . Для Nd:BaBi₂(MoO₄)₄ сечение перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (на 874 нм) составило $3,61 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (на 1061 нм) – $1,11 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (на 1335 нм) – $2,18 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

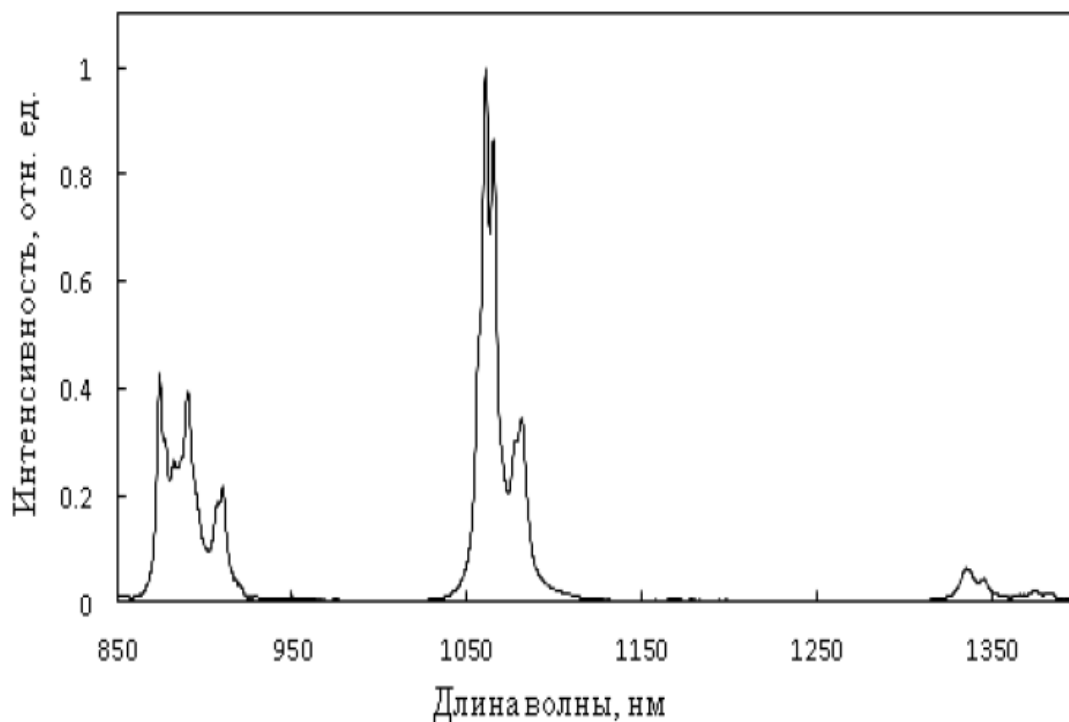


Рисунок 4.13 – Спектр люминесценции Nd:BaBi₂(MoO₄)₄ Концентрация Nd³⁺ в кристалле 6 ат.% ($3,6 \cdot 10^{20}$ ионы см⁻³) [91].

4.2.3. Спектрально-люминесцентные свойства кристалла: Nd³⁺:BaBi₂(MoO₄)₄, концентрация неодимом в кристалле 2,42 ат. %

Полученный образец кристалла Nd: BaBi₂(MoO₄)₄ представлял собой пластину (рисунок 3.8f) 45x(10 – 20) x (1,03 – 1,38) мм³, концентрация Nd³⁺ в кристалле составила 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20}$ ионы см⁻³), проведены спектроскопические исследования.

Спектры неполяризованного поглощения измеряли с использованием LOMO SF – 256 UVI спектрофотометра в диапазоне 400 – 1100 нм при комнатной температуре (рис. 4.14). Направление распространения света было перпендикулярным до идеальной плоскости расщепления (001). Край поглощения UV-излучения BaBi₂(MoO₄)₄ расположен на расстоянии около 400 нм, как видно из спектра поглощения номинально чистого кристалла. Спектр поглощения Nd³⁺:BaBi₂(MoO₄)₄ состоит из линий, соответствующих оптическим переходам

Nd^{3+} . Полоса поглощения при 805 нм имеет FWHM 5 нм, что подходит для диодной – лазерной накачки AlGaAs. Сечение поглощения $\sigma_{abs} = \alpha/N_c$ составляет $5,3 \cdot 10^{-20}$ см² при 805 нм, где α – коэффициент поглощения, и N_c – концентрация Nd^{3+} [89]. Экспериментальная сила линии S_{meas} определялась по спектру поглощения $S_{meas}(J \rightarrow J')$ с помощью формулы (4.2).

Поскольку полученные кристаллы имели пластинчатую толщину не более 1,3 мм, было невозможно изготовить призматические образцы для точных измерений показателя преломления n . Показатель преломления был приблизительно 2,16 [89], оценен путем измерения пропускания света на двух кристаллических пластинах с различной толщиной. Это значение использовалось в дальнейших расчетах. Согласно теории Джадда-Офельта, линия электрического дипольного перехода силы $S_{calc}(J \rightarrow J')$ определяется с помощью формулы (4.3). Параметры интенсивности Ω_t рассчитывались из (4.2) и (4.3) методом наименьших квадратов. Для обоснования полученных результатов среднеквадратичное отклонение экспериментальной и расчетной сил линий было рассчитано как

$$rms\Delta S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (S_{meas} - S_{calc})^2}{N - 3}}. \quad (4.10)$$

и был равен $1,44 \cdot 10^{-21}$ см². Значения параметров интенсивности $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Спектральные параметры Nd³⁺: BaBi₂(MoO₄)₄ и других кристаллов, легированных Nd.

Crystal	BaBi ₂ (MoO ₄) ₄ [89]	BaGd ₂ (MoO ₄) ₄ [14]	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ [77]	YVO ₄ [96,97]	KGd(WO ₄) ₂ [98]
Nd концентрация, at. %	2,14	2,12	1	1	1,9
$\Omega_2, 10^{-20} \text{ см}^2$	9,278	14,964	0,2	5,88	14,71
$\Omega_4, 10^{-20} \text{ см}^2$	5,663	5,044	2,7	4,08	6,43
$\Omega_6, 10^{-20} \text{ см}^2$	3,913	3,580	5,0	5,11	6,68
Пиковая длина волны поглощения для диодной накачки AlGaAs λ_p , нм	805	807	808	808,7	810
σ_{abs} at λ_p , 10^{-20} см^2	5,3	3,42	7,7	27	26,75
FWHM at λ_p , нм	5	5	≈ 1	2	2
Пиковая длина волны излучения λ_e , нм	1061	1065	1064	1064	1067
σ_{em} at λ_e , 10^{-20} см^2	8,76	24,7	28	141	32,3
Время жизни флуоресценции, мкс	130	130	230	84	117

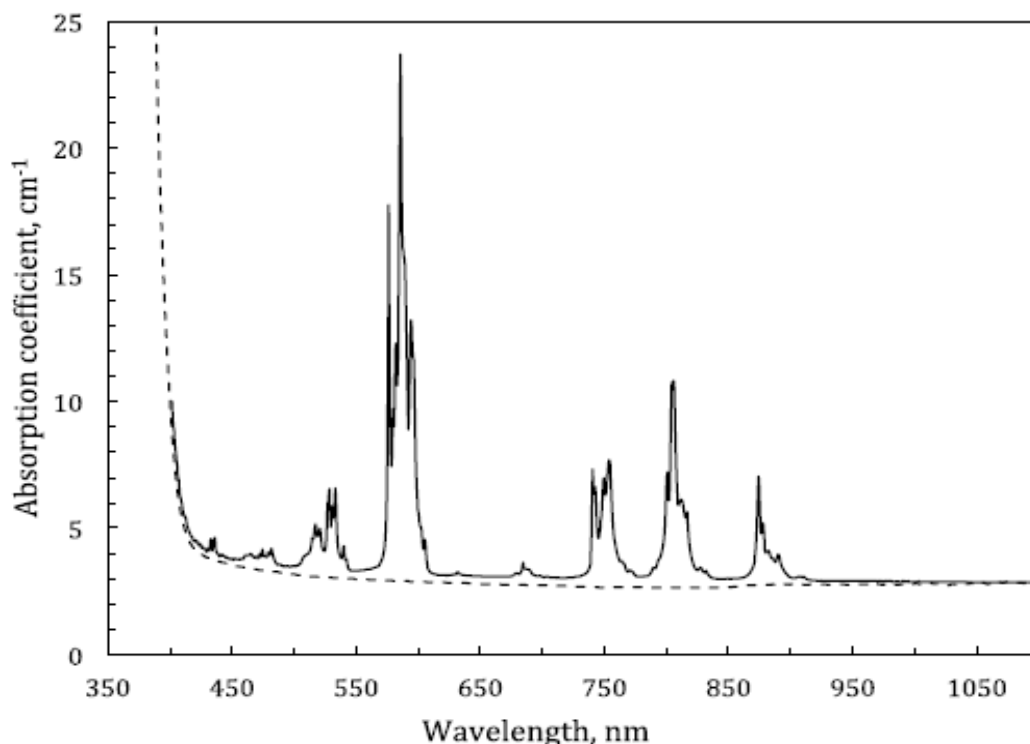


Рисунок 4.14 – Спектры поглощения номинально чистого (пунктирная линия) и легированного 2,42 ат. % Nd (сплошная линия) кристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ (потери на отражение Френеля не вычитаются) [89].

Спектры флуоресценции и затухания флуоресценции были измерены с использованием монохроматора MDR-23 и германиево-фотодиодного детектора. Источником возбуждения был диодный лазер с длиной волны 808 нм. Спектр флуоресценции при комнатной температуре $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ показан на рисунке 4.15. Существуют три полосы излучения, соответствующие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, которые расположены в диапазоне длин волн 850 – 950, 1030 – 1130 и 1300 – 1400 нм соответственно. Кинетика затухания люминесценции является одноэкспоненциальной (рис. 4.17), время жизни флуоресценции τ_f было рассчитано как 130 мкс.

Поперечное сечение стимулированного излучения можно рассчитать с помощью уравнения Фюхтбауэра-Ладенбурга [99]:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5 A(J \rightarrow J') I(\lambda)}{8\pi c n^2 \int \lambda I(\lambda) d(\lambda)}. \quad (4.11)$$

где $I(\lambda)$ – относительная интенсивность флуоресценции на длине волны λ , а $A(J \rightarrow J')$ – скорости радиационных переходов, которые можно найти с помощью формулы (4.4). На рис. 4.16 представлен спектр сечений излучения из (4.11). Пиковое сечение излучения перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ приведено в таблице 4.6.

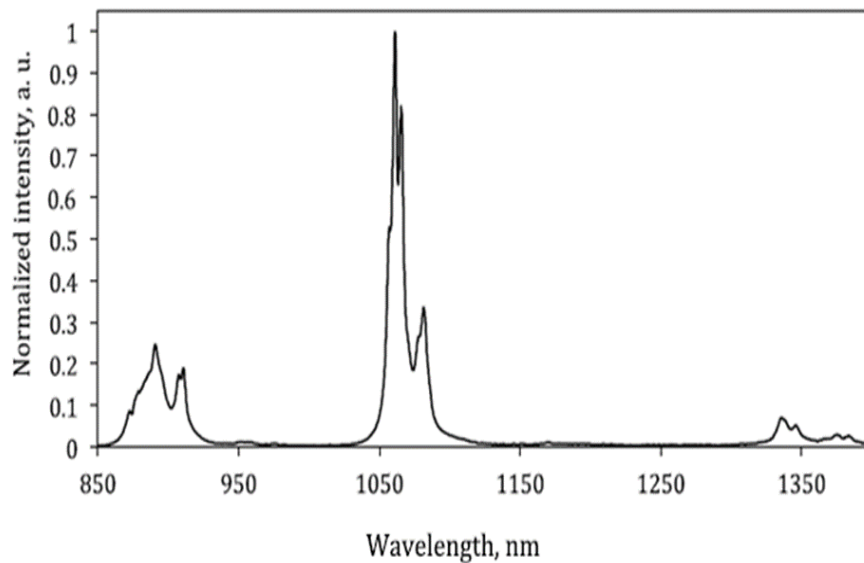


Рисунок 4.15 – Спектр люминесценции Nd: BaBi₂(MoO₄)₄ Концентрация Nd³⁺ в кристалле 2,42 at. % ($1,46 \cdot 10^{20}$ ионы см⁻³) [89].

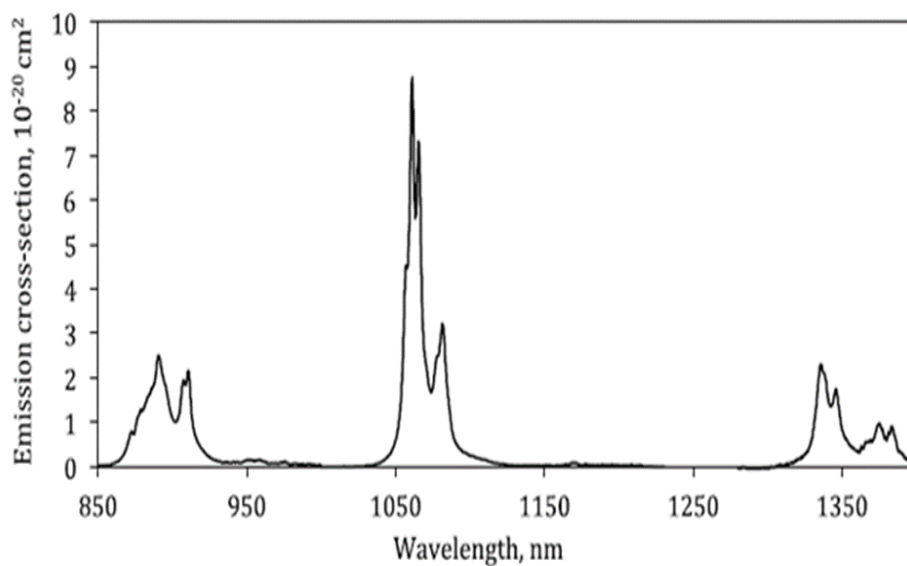


Рисунок 4.16 – Спектр сечений излучений в кристалле Nd³⁺:BaBi₂(MoO₄)₄ [89].

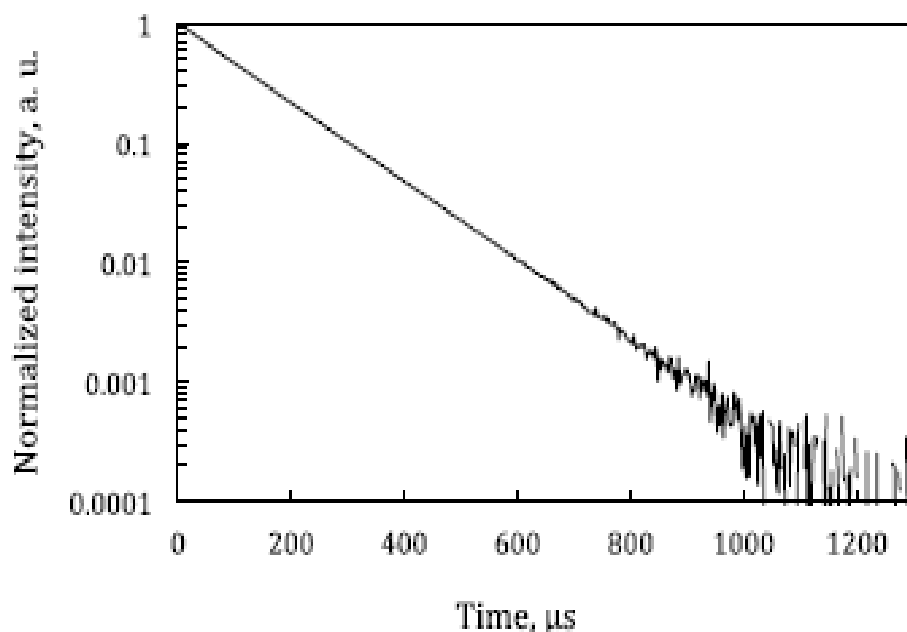


Рисунок 4.17 – Кинетика затухания флуоресценции кристалла $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ [89].

Коэффициенты разветвления флуоресценции $\beta(J \rightarrow J')$, рассчитанные в соответствии с формулой (3.5), представлены в следующей таблице 4.6 [89].

Таблица 4.6 – коэффициенты разветвления флуоресценции.

$\beta_1 (^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2})$	0,4909
$\beta_2 (^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2})$	0,4287
$\beta_3 (^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2})$	0,0764
$\beta_4 (^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$	0,0039

Радиационное время жизни τ_r определяется с помощью формулы (4.6). Расчетное радиационное время жизни мультиплета $^4F_{3/2}$ в $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ составляет 115 мкс. В принципе, время жизни излучения всегда должно быть дольше, чем время жизни флуоресценции, и квантовая эффективность τ_f/τ_r не может быть больше единицы. Расхождение в нашем случае показывающее, что τ_f больше τ_r , можно объяснить следующим образом. Во-первых, неточное измерение показателя преломления приводит к некоторой ошибке в расчете. Во-вторых, внутренняя неопределенность теории J-O обычно принимается на уровне

примерно $\pm 20\%$ [70]. Поскольку кристаллы молибдата, легированные Nd^{3+} , обычно имеют высокую квантовую эффективность (более 90% [70]), главным образом из-за относительно небольшой энергии фононов анионной группы $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ($\sim 880 \text{ см}^{-1}$), можно предположить, что квантовая эффективность Nd^{3+} : $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ близка к единице.

Для изучения эффекта затухания флуоресценции время жизни флуоресценции τ_f измеряли для различных концентраций Nd^{3+} в $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. На рис. 4.14 показано, что время жизни около 130 мкс практически постоянно до 2,5 ат. % Концентрация Nd.

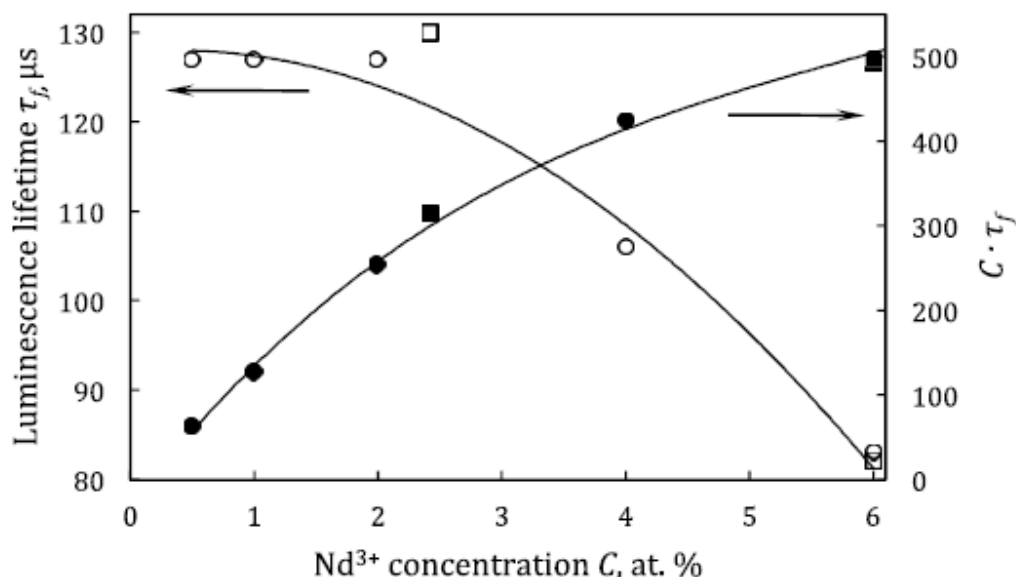


Рисунок 4.18 – Зависимость времени жизни флуоресценции τ_f (незаполненные цифры) и продукта $C \cdot \tau_f$ (заполненные цифры) от концентрации неодима C в Nd^{3+} : $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Квадраты представляют данные, полученные из монокристаллов, кружки – данные из твердофазных спеченных соединений.

Линии – это полиномиальная подгонка [89].

Когда концентрация увеличивается до 6 ат. %, время жизни быстро уменьшается до 80 мкс. Поскольку лазерное усиление активной среды зависит не только от времени жизни флуоресценции, но и от концентрации активных центров, была проанализирована зависимость продукта $C \cdot \tau_f$ от концентрации Nd.

Как видно из рис. 4.18 даже при 6 ат. % ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) от концентрации Nd, $S \cdot \tau_f$ продолжает увеличиваться. Таким образом, кристалл $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ обладает низким эффектом подавления флуоресценции и потенциально перспективен в качестве высококонцентрированной лазерной среды, в частности, для микрочиповых лазеров.

4.3. Выводы к главе 4

– Разработана методика синтеза монокристаллов двойного молибдата бария-висмута, и получены номинально чистые и легированные ионами Nd^{3+} кристаллы.

– Проведен анализ оптических свойств полученных монокристаллов:

1: спектр пропускания показывает, что кристалл $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ прозрачны в области спектра 0.38 – 5.4 мкм.

2: проведен анализ спектрально-люминесцентных свойств кристаллов молибдата бария-висмута, легированных неодимом при концентрации 6 ат.% ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в кристалле. Показано, что параметры интенсивности, полученные на основе теории Джадда-Офельта, составляют $\Omega_2 = 14,41 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 7,916 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\Omega_6 = 5,99 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$; сечение поглощения на длине волны 806,2 нм составило $5,8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$; рассчитано сечение перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_9$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

3: проведен анализ спектрально-люминесцентных свойств кристаллов $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ при концентрации Nd^{3+} в кристалле 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20}$ ионы см^{-3}). Показано, что параметры интенсивности, полученные на основе теории Джадда-Офельта, составляют $\Omega_2 = 9,278 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 5,66366 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\Omega_6 = 3,913 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$; сечение поглощения составляет $5,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при 805 нм, что больше, чем в $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$; пик поглощения FWHM при 805 нм составляет 5 нм, что больше, чем в известных лазерных кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YVO_4 и $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$; сечение вынужденного излучения составляет $8,76 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при 1061 нм; время жизни флуоресценции составляет 130 мкс при 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)

концентрации Nd^{3+} . $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ обладает низким эффектом гашения флуоресценции, по крайней мере до 6 ат. % от концентрации Nd^{3+} . Таким образом, $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ можно рассматривать как потенциальную твердотельную лазерную активную среду для накачки диодным лазером, в частности, для микрочиповых лазерных устройств.

Заключение

В результате выполнения работы:

1. Разработана методика выращивания монокристаллов двойного молибдата бария-висмута, определены условия его синтеза. Установлено, что скорость вытягивания должна составлять 0,3 мм/час; скорость снижения температуры 0,5 °С/сутки; градиент температуры 8 °С/см и скорость вращения 40 об/мин. Методика получения основана на методе вытягивания из собственного раствора-расплава с помощью растворителя MoO₃. Получены монокристаллы BaVi₂(MoO₄)₄ высокого оптического качества номинально чистые и легированные ионами (Nd³⁺);

– анализ спектров пропускания на полученных не легированных кристаллах подтверждает, что кристалл BaVi₂(MoO₄)₄ прозрачен в области 0,38 – 5,4 мкм. Широкая область прозрачности позволяет получать лазерное излучение среднего ИК-диапазона путем нескольких стоксовых преобразований падающего излучения.

2. В результате исследования спектральных–люминесцентных свойств полученных легированных кристаллов Nd³⁺: BaVi₂(MoO₄)₄ выявлено, что:

- При концентрации Nd: 6 ат. % в кристалле:
- параметр спектроскопического качества составляет $X = 1,32$;
- сечение поглощения $\sigma_{\text{abs}} = 5,8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при $\lambda = 806,2 \text{ нм}$;
- квантовая эффективность $\eta = 78 \%$, а $\tau_f = 82 \text{ мкс}$ и $\tau_r = 105 \text{ мкс}$;
- сечение перехода между уровнями ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} = 3,61 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при $\lambda = 874 \text{ нм}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} = 1,11 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ при $\lambda = 1061 \text{ нм}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} = 2,18 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при $\lambda = 1335 \text{ нм}$;

на основе теории Джадда-Офельта рассчитаны параметры интенсивности $\Omega_2 = 14,41 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 7,916 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\Omega_6 = 5,99 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

Обнаружено, что в монокристаллах Nd³⁺: BaVi₂(MoO₄)₄ и Nd³⁺: BaGd₂(MoO₄)₄ при одинаковых концентрациях Nd ≈ 2 ат. % в кристалле: параметр спектроскопического качества X для BViM больше, чем BGM (X для

ВВіМ = 1,44 и для ВGM = 1,40); сечение поглощения для ВВіМ = $5,3 \cdot 10^{-20}$ см² при 805 нм, больше, чем в Nd³⁺: ВаGd₂(МоО₄)₄; время жизни флуоресценции для этих монокристаллов одинаково и составляет 130 мкс.

3. В результате исследования спектров КР соединения ВаR₂(МоО₄)₄ (где R = Gd, Y, Bi) выявлено, что:

– в соединении ВаR₂(МоО₄)₄, имеющего моноклинную структуру, обнаружены две пиковые интенсивности колебаний, которые приближаются к значениям 850 см⁻¹ и 950 см⁻¹, уменьшаются с уменьшением радиуса и массы катиона R³⁺;

– кристаллы ВВіМ, ВGM и ВYМ являются потенциальными средами, активными для стационарного режима ВКР и перспективными в качестве активных сред для микрочипа ВКР лазера;

– способность поверхности образца ВВіМ и ВGM выдерживать многократное воздействие лазерного излучения без разрушения, оценивалась примерно 500 МВт/см².

4. В результате исследования соединения ВYМ, построена фазовая диаграмма системы ВаМоО₄ – Y₂(МоО₄) по данным ДТА, согласно теоретическим данным и экспериментальным наблюдениям, можно подтвердить, что затруднительно выращивать кристаллы ВYМ при использовании растворителя МоО₃, поэтому следует использовать другой растворитель, способный понизить температуру ликвидуса ниже 950 °С.

Список цитированной литературы

1. Crystalline and fiber Raman lasers. In: Sorokina / T.T. Basiev, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov [et al.] // I.T., Vodopyanov, K. L. (eds.) Solid State Mid Infrared Laser Sources. – 2003. – P. 359–408. – DOI: 10.1007/3-540-36491-9_8.
2. Picosecond stimulated Raman scattering in crystals/ T.T. Basiev, P.G. Zverev, A.Ya [et al.] // J. Exp. Theor. Phys. – 2004. – Vol. 99. – P. 934–941. – DOI: 10.1134/1.1842874.
3. Басиев Т. Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии / Т. Т. Басиев // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 8. – С. 1354–1358. – ISSN: 0367-3294.
4. Zharikov E. V., Zaldo C., Díaz F. Double Tungstate and Molybdate Crystals for Laser and Nonlinear Optical Applications / E. V. Zharikov, C. Zaldo, F. Díaz // Optical Applications. – 2009. – Vol. 34. – P. 271–276. – DOI: 10.1557/mrs2009.78.
5. New $\chi^{(3)}$ -Active Crystals for Laser Raman Shifters / A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. E. Eichler [et al.] // J. Monoclinic Tungstates KDy(WO₄)₂ and KLu(WO₄)₂ Appl. Phys. – 1998. – Vol. 37. – P. 923–926. – DOI:10.1143/JJAP.37. L923.
6. Crystal growth, spectral and laser properties of Yb³⁺: NaGd(WO₄)₂ crystal / Y. Cheng, X. B. Yang, Z. Xin [et al.] // Laser Physics. – 2009. – №19(12). – P. 2168–2173. – DOI: 10.1134/s1054660x09230169.
7. Stimulated Raman scattering in Nd: KGW laser with diode pumping / A.S. Grabtchikov, A. N. Kuzmin, V. A. Lisinetskii [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2000. – Vol. 300. – P. 300 – 302. – DOI: 10.1016/s0925-8388(99)00728-8.
8. Demonstration of high self-Raman laser performance of a diode pumped SrMoO₄:Nd³⁺ crystal / T. Basiev, M. Doroshenko, L. Ivleva [et al.] // Opt. Lett. – 2009. – Vol. 34. – P. 1102–1104. – DOI:10.1364/ol.34.001102.
9. Nd: SrWO₄ and Nd: BaWO₄ Raman lasers / J. Sulca, H. Jelinkova, T.T. Basiev [et al.] // Opt. Mater. – 2007. – Vol. 30. – P. 195–197. – DOI: 10.1016/j.optmat.2006.10.019.

10. Zayhowski J. Microchip lasers, in Handbook of Solid-State Lasers/B. Denker, E. Shklovsky, eds, (eds.) Handbook of Solid – State Lasers: Materials, Systems and Applications / J. Zayhowski // Woodhead Publishing. – 2013. – Vol. 685. – P. 359–402. – ISBN: 978-0-85709-272-4.
11. Sub nanosecond microchip laser with intracavity Raman conversion / A.A. Demidovich, P. A. Apanasevich, L. E. Batay [et al.] // Applied Physics B. – 2003. – Vol. 76. – P. 509–514. – DOI: 10.1007/s00340-003-1149-z.
12. Modeling and experimental investigation of short pulse Raman microchip laser / A.A. Demidovich, S. V. Voitikov, L. E. Batay [et al.] // Optics Communications. – 2006. – Vol. 263. – P. 52–59. – DOI: 10.1016/j.optcom.2006.01.007.
13. Mukthaa B., Giridhar M., Guru Rowa T. N. Novel scheelite-like structure of $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$: Photocatalysis and investigation of the solid solution, $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ ($0.25 \leq x \leq 1$) / B. Mukthaa, M. Giridhar, T. N. Guru Rowa // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2007. – Vol. 187. – P. 177–185. – DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.10.016.
14. Growth and spectroscopic characterizations of Nd^{3+} – doped $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ crystal / D. Zhao, Z. B. Lin, L. Z. Zhang [et al.] // J. Phys. D. – 2007. – Vol. 40. – P. 1018–1021. – DOI: 10.1088/0022-3727/40/4/015.
15. Basiev T. T. Spectroscopy of new SRS-active crystals and solid-state SRS lasers / T. T. Basiev // Physics-Uspekhi. – 1999. – Vol. 42. – P. 1051–1056. – DOI: 10.3367/UFNr.0169.199910f.1149.
16. Graselli R. K. Selectivity and activity factors in bismuth-molybdate oxidation catalysts / R. K. Graselli // Applied Catalysis. – 1985. – Vol. 15. – P. 127–139. – DOI: 10.1016/s0166-9834(00)81493-1.
17. Second harmonic generation and Raman shift in $\text{Yb}^{3+}\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ crystal / S. Zhu, P. X. Zhang [et al.] // Optical Materials Express. – 2017. – Vol. 7. – P. 2505–2510. – DOI: 10.1364/ome.7.002505.
18. Oka Y. M., Ueda W. Multicomponent Bismuth Molybdate Catalyst: A Highly Functionalized Catalyst System for the Selective Oxidation of Olefin / Y. M. Oka,

- W. Ueda // *Adv. Catal.* – 1994. – Vol. 40. – P. 233–237. – DOI:10.1016/S0360-0564(08)60659-8.
19. Batist P. H. A., Bouwens J. F. H., Schuit G. C. A. Bismuth molybdate catalysts. Preparation, characterization and activity of different compounds in the Bi-Mo-O system / P. H. A. Batist, J. F. H. Bouwens, G. C. A. Schuit // *J. Catal.* 1972. – Vol. 25. – P. 1–11. – DOI:10.1016/0021-9517(72)90196-0.
20. Bismuth molybdate catalysts synthesized using spraydrying for the selective oxidation of propylene / M. T. Le, J. van Craenenbroeck, I. van Driessche [et al.] // *Appl. Catal.* – 2003. – Vol. 249. – P. 355–364. – DOI: 10.3390/catal5031554.
21. Cooperation between the α and γ Phases of Bismuth Molybdate in the Selective Oxidation of Propene / Z. Bing, S. Pei, S. Shishan [et al.] // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1990. – Vol. 86. – P. 3145–3150. – DOI: 10.1039/ft9908603145.
22. Carson D., Forissier M., Vedrine J. C. Kinetic study of the partial oxidation of propene and 2-methylpropene on different bismuth molybdate and on a bismuth iron molybdate phase / D. Carson, M. Forissier, J. C. Vedrine // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1984. – Vol. 80. – P. 1017–1028. – DOI: 10.1039/f19848001017.
23. Linn W. J., Sleight A. W. Oxidation of 1 - Butene over Bismuth Molybdates and Bismuth Iron Molybdate / W. J. Linn, A. W. Sleight // *J. Catal.* – 1976. – Vol. 41. – P. 134–139. – DOI: 10.1016/0021-9517(76)90208-6.
24. Buttrey D. J., Jefferson D. A., Thomas J. M. The structural relationships between the various phases of bismuth molybdates with special reference to their catalytic activity / D. J. Buttrey, D. A. Jefferson, J. M. Thomas // *Journal Philosophical Magazine.* – 1986. – Vol. 53. – P. 897–906. – DOI: 10.1080/01418618608245299.
25. Van Elzen A. F. D., Rieck G. D. An outline of the crystal – structure of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / A. F. D. Van Elzen, G. D. Rieck // *Mater. Res. Bull.* – 1975. – Vol. 10. – P. 1163–1168. – DOI: 10.1016/0025-5408(75)90021-5.
26. Dielectric and relaxor behavior of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics / J.D. Bobic, M.M. Vijatovic Petrovic, J. Banys [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2010. – Vol. 499(2). – P. 221–226. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.171.

27. Buttrey D. J., Vogt T., White B. D. J. High-temperature incommensurate-to-commensurate phase transition in the Bi_2MoO_6 catalyst / D. J. Buttrey, T. Vogt, B. D. White // *Solid State Chem.* – 2000. – Vol. 155. – P. 206–215. – DOI: 10.1006/jssc.2000.8935.
28. Gai P.L. Microstructure and microanalysis of bismuth molybdates / P. L. Gai // *J. Solid State Chem.* – 1983. – Vol. 49. – P. 25–42. – DOI: 10.1016/0022-4596(83)90213-x.
29. $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_8$ Solid Solution Type in the $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ Ternary Diagram / R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 1996. – Vol. 122. – P. 394–406. – DOI: 10.1006/jssc.1996.0133.
30. Champarnaud-Mesjard J.C., Frit B., Watanabe A. Crystal structure of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$, the $n=2$ member of the homologous series $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{B}^{\text{VI}}_n\text{O}_{3n+1}$ of cation-deficient Aurivillius phases / J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Watanabe // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 1319–1322. – DOI: 10.1039/a900992b.
31. A correlation between crystal structure and catalytic activity in the solid solutions $\text{CdMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ / M. Daturi, L. Savary, G. Costentin [et al.] // *Catalysis today.* – 2000. – Vol. 61. – P. 231–236. – DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00361-8.
32. JANA2000 Institute of Physics: Structure Determination Software Programs / developers V. Petricek, M. Dusek – Praha, Czech Republic: 2000.
33. Bruker, SMART (Version 5.625), SAINT (Version 6. 45a) RLATT (Version 3.0) / developer Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA: 2000.
34. SHELXS97: Program for Crystal Structure Solution / developer G.M. Sheldrick – University of Gottingen, Germany: 1997.
35. Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi_2WO_6 / H. Fu, C. Pan, W. Yao [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2005. – Vol. 109. – P. 22432–22439. – DOI: 10.1021/jp052995j.
36. Рост и оптические свойства кристаллов вольфрамата бария / В. А. Исаев, Б. В. Игнатъев, А. В. Лебедев [и др.] // *Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий: материалы Всероссийской заочной*

- научно-практической конференции – Краснодар: Краснодарский ЦНТИ, 2012. – С. 263–270.
37. Особенности легирования монокристаллов SrWO_4 ионами Nd^{3+} / В.А. Исаев, Б. В. Игнатъев, А. В. Лебедев [и др.] // Актуальные проблемы естественных и математических наук: материалы Межд. заочной научно-практической конференции – Новосибирск: СибАК, 2013. – С. 52–56. – ISBN978-5-4379-0235-6.
38. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers / T. T. Basiev, A. A Sobol, Y. K Voronko [et al.] // Optical Materials. – 2000. – Vol. 15. – P. 205–216. – DOI: 10.1016/s0925-3467(00)00037-9.
39. Теплофизические особенности роста крупных монокристаллов вольфрамата бария для ВКР – преобразования лазерного излучения / В. А. Исаев, Б. В. Игнатъев, А. В. Лебедев [и др.] // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2012. – № 2. – С. 27–33. – ISSN: 1729-5459.
40. Lebedev A. V., Avanesov S. A. Barium–Bismuth molybdate – a novel promising material for stimulated Raman scattering / A.V. Lebedev, S.A. Avanesov // Mater. Lett. – 2015. – Vol. 161. – P. 661–664. – DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.054.
41. Vakulyuk V. V., Evdokimov A. A., Khomchenko G. P. The BaMoO_4 – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ systems (Ln_Nd, Sm, Yb) / V. V. Vakulyuk, A. A. Evdokimov, G. P. Khomchenko // Russ. J. Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 27. – P. 1016–1019.
42. Fedorov N.F., Ipatov V.V., Rozhnovskaya G.I. Phase equilibria in BaMoO_4 – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ systems (Ln Nd, Gd) / N.F. Fedorov, V.V. Ipatov, G.I. Rozhnovskaya // Russ. J. Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 27. – P. 113–114.
43. Fedorov N. F., Ipatov V. V., Rozhnovskaya G. I. Phase equilibria in the BaMoO_4 – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ systems (Ln_Nd or Gd) / N. F. Fedorov, V. V. Ipatov, G. I. Rozhnovskaya // Russ. J. Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 27. – P. 1019–1022.
44. Get'man E. I., Marchenko V. I. Refinement of phase diagram of MoO_3 – Bi_2O_3 system in the region of $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ composition / E. I. Get'man, V. I. Marchenko // Russ. J. Inorg. Chem. – 1981. – Vol. 26. – P. 1034–1037.

45. The Czochralski growth and structural investigations of $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{1-x}$ solid solution single crystals / V.A. Isaev, B.V. Ignatiev, A.V. Lebedev [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2013. – Vol. 363. – P. 226–233. – ISSN: 0022-0248.
46. Czochralski J., *Phys Z. A new method to measure the rate of crystallization of metals* / J. Czochralski, *Z. Phys // Chem*. – 1918. – Vol. 92. – P. 219–221. – DOI: doi.org/10.1515/zpch-1918-9212.
47. X-ray examination, electrical and magnetic properties of R_3Co single crystals ($\text{R} \equiv \text{Y, Gd, Dy and Ho}$) / E. Talik, J. Szade, J. Heimann [et al.] // *J. Less-Common Met.* – 1988. – Vol. 138. – P. 129–136. – DOI: 10.1016/0022-5088(88)90243-3.
48. Talik E., Oboz M. Czochralski Method for Crystal Growth of Reactive Intermetallics Institute of Physics / E. Talik, M. Oboz // *Acta physica Polonica*. – 2013. – Vol. 124, №2. – P. 340–343. – DOI: 10.12693/APhysPolA.124.340.
49. Sarkar S., Pete S. C. Single crystal growth of europium and ytterbium based intermetallic compounds using metal flux technique / S. Sarkar, S. C. Pete // *J. Chem. Sci.* – 2012. – Vol. 124. – P. 1385–1390. – DOI: 10.1007/s12039-012-0335-0.
50. Fort D. A tri-arc system for growing high-purity crystals of metallic materials / D. Fort // *Rev. Sci. Instrum.* – 1997. – Vol. 68. – P. 3504–3511. – DOI: 10.1063/1.1148314.
51. Gd_7T_3 ($\text{T} = \text{Rh, Pd}$) intermetallics crystal growth / E. Talik, M. Klimczak, A. Winiarski [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2005 – Vol. 283. – P. 547–552. – DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2005.06.020.
52. Nassau K., Broyer A. M. Calcium Tungstate: Czochralski Growth, Perfection, and Substitution / K. Nassau, A. M. Broyer // *J. Appl. Phys.* – 1962. – Vol. 33. – P. 3064–3073. – DOI: 10.1063/1.1728568.
53. Bottom seeded solution growth of near-stoichiometric LiNbO_3 single crystals / B. Lu, J. Xu, X. Li [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 449. – P. 224–227. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.01.135.
54. Мочалов И. В. Выращивание оптических кристаллов. Часть 2: конспект лекций / И. В. Мочалов. – Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2012. – 122 с. – лицензия ИД № 00408 от 05.11.99.

55. Mullin J. W. *Crystallization* 3rd Edition / J. W. Mullin. – Butterworth-Heinemann, 1993. – ISBN 0-7506-1129-4.
56. Myerson A. S. *Handbook of Industrial Crystallization* / A. S. Myerson. – Butterworth-Heinemann, 2002. – 305 p. – ISBN 0-7506-7012-6.
57. Nyvlt J. *Design of Crystallizers* / J. Nyvlt. – CRC Press, 1992. – 175 p. – ISBN 0-8493-5072-7.
58. Randolph A. D., Larson M. A. *Theory of Particulate Processes*, 2nd Edition / A. D. Randolph, M. A. Larson. – Academic Press Inc., 1988. – 369 p. – ISBN 0-12-579652-8.
59. Hallas N.J. *Crystallization* // Thermopedia™. – DOI: 10.1615/AtoZ.c.
60. Sohnle O., Garside J. *Basic Principles and Industrial Applications Precipitation* / O. Sohnle, J. Garside. – Butterworth-Heinemann, 1992. – 391 p. – ISBN 0-7506-1107-3.
61. Jones A. G. *Crystallization Process Systems* / A. G. Jones. – Elsevier, 2002. – 341 p. – ISBN 9780080494319.
62. EPR and vibrational studies of some tungstates and molybdates single crystals / H. Fuks, S.M. Kaczmarek, G. Leniec [et al.] // *Opt. Mater.* – 2010. – Vol. 32. – P.1560–1567. – DOI: 10.1016/j.optmat.2010.06.018.
63. Crystalline and fiber Raman lasers / T. T. Basiev, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov [et al.] // Springer, Berlin. – 2003. – P.351–388. – DOI:10.1007/3-540-36491-9_8.
64. Simultaneous dual-wavelength stimulated Raman scattering in $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{1-x}$ solid solution single crystals / B. V. Ignatyev, V. A. Isaev, A. V. Lebedev [et al.] // *Opt.Lett.* – 2014. – Vol. 39. – P.5479–5482. – DOI:10.1364/ol.39.005479.
65. Molva E. Microchip lasers and their applications in optical Microsystems / E. Molva // *Opt. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – P. 289–299. – DOI:10.1016/s0925-3467(98)00050-0.
66. Highly efficient $\text{Nd}_{3+}:\text{LaB}_3\text{O}_6$ cleavage microchip laser / Y. J. Chen, X. H. Gong, Y. F. Lin [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 103–104. – DOI: 10.1063/1.2136426.

67. Passively Q-switched laser operation of Nd: LaB₃O₆ cleavage microchip / Y. J. Chen, X. H. Gong, Y. F. Lin [et al.] // J. Appl Phys. – 2006. – Vol. 99. – P. 101–103. – DOI:10.1063/1.2197308.
68. Luminescence and stimulated emission from BaGd_{2-x}Nd_x(MoO₄)₄ crystals / T. P. Balakireva, C. M. Briskina, V. V. Vakulyuk [et al.] // Sov. J. Quantum Electron. – 1981. – Vol. 11. – P. 398–400. – DOI: 10.1070/QE1981v011n03ABEH006376.
69. Алаа Х. SOME Aspects of growing barium – bismuth double molybdates / Х. Алаа // Новая наука: история становления, современное состояние, перспективы развития: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Пермь, 2020. – С. 7–11. – ISBN 978-5-907238-95-4.
70. Polarized spectral properties and laser demonstration of Nd³⁺: BaGd₂(MoO₄)₄ cleavage crystal / Zhu, H. M., Chen, Y. J., Lin, Y. F [et al.] // J. Opt. Soc. Am. B. – 2007. – Vol. 24. – P. 2659–2665. – DOI:10.1364/josab.24.002659.
71. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics / J. Lu, M. Prabhu, J. Song [et al.] // Appl. Phys. B 71. – 2000. – P. 469–473. – DOI:10.1007/s003400000394.
72. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 127. – P. 750–761. – DOI:10.1103/physrev.127.750.
73. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511–520. – DOI:10.1063/1.1701366.
74. Dai H., Stafsudd O. M. Polarized absorption-spectrum and intensity analysis of trivalent neodymium in sodium beta alumina / H. Dai, O. M. Stafsudd // J. Phys. Chem. Solids. – 1991. – Vol. 52. – P. 367–379. – DOI: doi.org/10.1016/0022-3697(91)90086-F.
75. Polarized spectral analysis of Nd³⁺ ions in LaB₃O₆ biaxial crystal / Y. J. Chen, X. Q. Lin, Z. D. Luo [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 397. – P. 282–287. – DOI: 10.1016/j.cplett.2004.09.002.
76. Carnall W. T., Fields P. R., Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺ / W. T.

- Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak // J. Chem. Phys. –1968. – Vol. 49. – P. 4424–4442. – DOI:10.1063/1.1669894.
77. Krupke W. F. Radiative Transition Probabilities Within The $4f^3$ Ground Configuration Of Nd:Yag / W. F. Krupke // Journal Of Quantum Electronics. – 1971. – Vol. 7, № 4. – P. 153–159. – DOI:10.1109/jqe.1971.1076623.
78. High efficient laser operation of the Nd: KGd(WO₄)₂ crystal grown by flux method / Z. D. Luo, X. Y. Chen, C. Y. Tu [et al.] // Chim. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 17. – P. 888–889. – DOI:10.1088/0256-307x/17/12/011.
79. Performance of various diode – pumped Nd – laser materials – influence of inhomogeneous broadening / N. Mermilliod, R. Romero, I. Chartier [et al.] // IEEE J. Quantum Electron. – 1992. – Vol. 28. – P. 1179–1187. – DOI:10.1109/3.135245.
80. Лебедев А. В. Синтез, структурные и спектроскопические исследования вольфраматов и молибдатов стронция и бария как активных ВКР-сред: специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Андрей Валерьевич Лебедев; Кубанский государственный университет. – Краснодар, 2013. – 119 с.
81. Уэндландт У. Термические методы анализа: перевод с английского под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна – Москва: Мир. – 1978. – 526 с. – ISSN 801-84/13426-1.
82. Drago N. Powder v2: A Suite of Applications for Powder X – ray Diffraction Calculations / N. Drago // Journal of Applied Crystallography. – 2001. – № 34 (4). – P. 535–535. – DOI: 10.1107/S0021889801006094.
83. Наблюдение структурного фазового перехода в BaY₂(MoO₄)₄ методом высокотемпературной КР – спектроскопии / А. В. Лебедев, С. А. Аванесов, В. А. Клименко, Л. В. Васильева, А. Hammoud // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXV Международной научно-практической конференции. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2019. – С. 392–395. – ISBN 978-5-6043165-4-2.

84. Двойные молибдаты барий – лантаноидов, $BaLn_2(MoO_4)_4$ / А. А. Майер, Н.А. Грошенко, Т. П. Балакирева [и др.] // Кристаллография. – 1979. – Vol. 24. – P. 973–977.
85. Lebedev A. V., Avanesov S. A., Hammoud A. The study of barium gadolinium, barium – yttrium and barium – bismuth double molybdates as a potential active media for microchip raman lasers / A. V. Lebedev, S. A. Avanesov, A. Hammoud // Экологический вестник научных центров чэс. – 2019. – Т. 16. – №3. – С. 63 – 67 – DOI :10.31429/vestnik-16-3-63-67.
86. Алаа Х. Разработка методики выращивания монокристаллов двойного молибдата бария – висмута легированный с Nd ионы / Х. Алаа // Сборник «Концепции современного образования: системные изменения и перспективные направления развития»: материалы LXXXIII международных научно–практических мероприятий Общество науки и творчества. – Казань, 2020. – P. 244– 246. – ISBN 978–5–6043626 –7– 9.
87. Алаа Х. Methods of measuring the thermal gradient in a furnace for growing single crystals of double molybdate barium – bismuth / Х. Алаа // Сборник «Концепции современного образования: системные изменения и перспективные направления развития»: материалы LXXXIII международных научно–практических мероприятий Общество науки и творчества. – Казань, 2020. – P.247–249. – ISBN 978–5– 6043626–7– 9.
88. А. Hammoud. Technological features of obtaining oxide single crystals / Hammoud. А // Междисциплинарность научных исследований как фактор инновационного развития: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Екатеринбург, 19 апреля 2020 г. – P.14–19. – ISBN 978-5-907238-97-8.
89. Growth and spectroscopic studies of Nd^{3+} -doped $BaBi_2(MoO_4)_4$ crystal / A. V. Lebedev, S. A. Avanesov, V. A. Klimenko, L. V. Vasileva, A. Hammoud // Optical Materials. – 2020. – Vol. 103. – P. 109– 901. – DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109901.
90. Алаа Х. Подходы к исследованию монокристаллов двойного молибдата бария – висмута / Х. Алаа // Вестник Дагестанского государственного университета.

- Серия 1. Естественные науки. – 2019. – Т. 34., №2. – С. 43–49. – DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-43-49.
91. Выращивание и спектроскопические исследования кристалла Nd:BaBi₂(MoO₄)₄ / А. В. Лебедев, С. А. Аванесов, В. А. Клименко, Л.В. Васильева, А. Hammoud // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXV международной конференции – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2019. – С. 385–391. – ISBN 978-5-6043165-4-2.
92. Sardar D.K. Judd-Ofelt analysis of the Er³⁺(4f¹¹) absorption intensities in Er³⁺-doped garnets / D.K. Sardar, W.M. Bradley, J.J. Perez // Journal of Applied Physics. – Vol. 93., № 5. – P. 2602–2607. – DOI:10.1063/1.1543242.
93. Spectroscopy of a new laser garnet Lu₃Sc₂Ga₃O₁₂:Nd³⁺. Intensity luminescence characteristics, stimulated emission, and full set of squared reduced-matrix elements $|\langle U^{(t)} \rangle|^2$ for Nd³⁺ ions / A.A. Kaminskii, G. Boulon, M. Buoncrisiani [et al.] // Phys. Stat. Sol. – 1994. – Vol. 141. – P. 471–494. – DOI:10.1002/pssa.2211410228.
94. Han X., Wang G. Spectral Parameters Of Nd³⁺ Ion In Nd:KLa(WO₄)₂ Crystal / X. Han, G. Wang // Mat. Res. Innovat. – 2002. – Vol. 6. – P. 235–237. – DOI: 10.1007/s10019-002-0203-5.
95. Investigation Of The Spectroscopic Properties Of Acentric Orthorhombic Nd³⁺: Gd₂(MoO₄)₃ Crystals // Y. Zou, X. Chen, D. Tang [et al.] // Optics Communications. – 1999. – Vol. 167. – P. 99–104. – DOI:10.1016/s0030-4018(99)00310-7.
96. Sato Y., Taira T. Comparative study on the spectroscopic properties of Nd³⁺: GdVO₄ and Nd³⁺: YVO₄ with hybrid process / Y. Sato, T. Taira // IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. – 2005. – Vol. 11. – P. 613–620. – DOI:10.1109/jstqe.2005.850569.
97. Lomheim T. S., DeShazer L. G. Optical-absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate / T. S. Lomheim, L. G. DeShazer // J. Appl. Phys. – 1978. – Vol. 49. – P. 5517–5522. – DOI:10.1063/1.324471.

98. Polarized spectroscopic properties of Nd³⁺-doped KGd(WO₄)₂ single crystal / Y. Chen, Y. Lin, X. Gong [et al.] // J. Lumin. – 2007. – Vol. 126. – P. 653 – 660. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.10.019.
99. Aull B. F., Janssen H. P. Vibronic interactions in Nd: YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections / B. F. Aull, H. P. Janssen // IEEE J. Quant. Electron. – 1982. – Vol. 18. – P. 925–930. – DOI: 10.1109/jqe.1982.1071611.