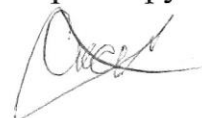


ФГБОУ ВПО «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Скачедуб Александр Валерьевич

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОПТИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ НЕОДИМА И ЭРБИЯ

01.04.05 – оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Краснодар 2016

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Оптико-физические параметры и методы выращивания оптических кристаллов со структурой шеелита	11
1.1. Структура, физические и оптические свойства кристаллов со структурой шеелита.....	11
1.2. Традиционные и новые методы исследования межатомного взаимодействия в кристаллической решётке.....	14
1.3. Теория Джадда-Офельта и связь параметров интенсивности электронных переходов со структурными особенностями кристаллов	24
1.4. Технологические приёмы и методы получения крупных оптических монокристаллов со структурой шеелита	30
1.5. Выводы.....	37
Глава 2. Методики расчёта параметров интенсивности электронных переходов и люминесцентных характеристик активированных оптических монокристаллов со структурой шеелита	38
2.1. Механизм электронных переходов в редкоземельных ионах, находящихся в кристаллическом поле	38
2.2. Метод расчёта значений сил линий и параметров интенсивности примесных ионов в кристаллах со структурой шеелита	44
2.3. Метод расчёта люминесцентных параметров активированных кристаллов	46
2.4. Выводы.....	48
Глава 3. Спектрально-люминесцентные характеристики оптических монокристаллов вольфраматов и молибдатов стронция и свинца со структурой шеелита.....	49
3.1. Спектры поглощения кристаллов вольфраматов и молибдатов стронция, активированных неодимом	49
3.2. Параметры интенсивности электронных переходов в ионах неодима, находящихся в кристаллах вольфрамата и молибдата стронция	53
3.3. Люминесцентные свойства кристаллов $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4: \text{Nd}^{3+}$	67
3.4. Спектры поглощения кристаллов вольфрамата свинца, активированных эрбием.....	76

3.5. Параметры интенсивности электронных переходов в ионах эрбия, находящихся в кристаллах вольфрамата свинца	78
3.6. Люминесцентные свойства кристаллов $\text{PbWO}_4:\text{Er}^{3+}$	84
3.7. Выводы	87
Глава 4. Исследование кристаллов со структурой шеелита с помощью методов стереоатомного анализа	89
4.1. Параметры полиэдров Вороного-Дирихле и объёмы перекрываний оболочек атомов в кристаллах со структурой шеелита	89
4.2. Стереоатомный анализ кристаллов CaWO_4 и CaMoO_4 со структурой шеелита при различной величине внешнего давления	96
4.3. Выводы	102
Заключение	103
Список цитированной литературы	105
Приложение 1.	117
Приложение 2.	121

Введение

Одной из проблем современной фотоники является поиск новых нелинейных номинально чистых и активированных оптических кристаллических сред с требуемыми характеристиками. Основой поиска является проведение комплексных исследований взаимосвязи состав-структура-свойство. Изучение фазовых диаграмм, энергетического и колебательного спектров, ответственных за поглощение и излучение электромагнитного излучения, структурных и химических особенностей кристаллических матриц и других физических и химических свойств среды, определяющих её коэффициент полезного действия. Создание в середине прошлого века лазеров на рубине, а затем и на других активированных кристаллах дало мощный импульс развитию физики твердотельных оптических квантовых генераторов. С тех пор, поиск и исследование сред, которые могут содержать редкоземельные ионы, приобрели актуальность в качестве физической основы того большого раздела фотоники, который тесно связан с оптическими квантовыми генераторами.

Уже на заре эры твердотельных лазеров с диодной накачкой стало ясно, что тенденция уменьшения габаритов лазеров, которая появляется как одно из логических следствий самой идеи применения диодной накачки, вызывает потребность в специальных кристаллах – высококонцентрированных неодимовых оптических кристаллах со слабо выраженным эффектом концентрационного тушения люминесценции. С целью миниатюризации активного элемента необходима концентрация активных частиц порядка 10^{19} - 10^{22} см⁻³. Обычно, в качестве активных лазерных материалов используются оксидные или фторидные соединения с однопольными химическими связями (гомодесмические кристаллы). Например, наиболее распространёнными активными средами являются лейкосапфир, YAG, YAP, YLF, активированные редкоземельными ионами эрбия, неодима, иттербия, хрома [1-9]. Интерес к данным кристаллическим матрицам обусловлен относительной простотой их выращивания, а так же наличием

интенсивных полос поглощения в ближней инфракрасной области спектра, что чрезвычайно важно миниатюризации лазерных и оптических устройств.

Однако повышение концентрации активаторов приводит к резкому падению вероятностей излучательных электронных переходов, что повышает порог генерации и уменьшает коэффициент полезного действия. Это явление возникает вследствие взаимодействий ионов активаторов между собой и называется концентрационным тушением люминесценции. Чем ближе расположены друг к другу активаторы, тем сильнее эффект тушения люминесценции. Поэтому необходимо выбирать кристаллические матрицы, в которых возможно размещение активаторных ионов на максимально дальних расстояниях друг от друга. Кристаллические матрицы YAG, YAP, YLF не относятся к матрицам такого типа и не позволяют поглощать энергию накачки в малом объеме миниатюрного активного элемента без существенного усложнения резонатора.

Для обеспечения механических и тепловых свойств лазерного материала предпочтительно применение высшей или средней сингонии. Введение в исходную лазерную матрицу ионов активаторов требует выбора кристаллографических структур соединений, содержащих позиции, которые могут они занимать. В зависимости от сферы применения, в качестве активаторов могут использоваться ионы Re^{3+} , как правило, требующих высококоординационных позиций, или ионы переходных металлов, в частности ионы хрома Cr^{3+} и Cr^{4+} обычно занимают соответственно октаэдрические и тетраэдрические позиции в структуре.

Сложные оксиды со структурой шеелита и их семейств известны как перспективные лазерные материалы, которые достаточно представительны с точки зрения строения. Их кристаллическая структура позволяют введение разных активаторов с различной электронной конфигурацией. Одной из трудностей при создании лазеров среднего ИК диапазона с использованием активированных оптических кристаллических сред является доминирование безызлучательных переходов над излучательными, вследствие многофононной релаксации энергии с лазерного уровня. Наличие широкого фононного спектра

приводит низкому квантовому выходу люминесценции и быстрому нагреву лазерной активной среды. Поэтому для осуществления высокоэффективной лазерной генерации необходимо использовать кристаллические матрицы с очень коротким фоновым спектром, что позволяет свести к минимуму безызлучательные потери. Известно, для того, чтобы не происходило тушение люминесценции, максимальная энергия фононов в кристалле, не должна быть больше 400 см^2 [10].

Использование кристаллохимического подхода, основанного на выявлении связи в последовательности состав-структура-свойство, позволяет сократить путь от соединения к материалу, годного для изготовления активных и перестраиваемых оптических лазерных сред. Современные данные о распределении плотности электронов вокруг атомов свидетельствуют о том, что области пространства, отвечающие в кристаллической матрице отдельным атомам, напоминают многогранники. Одним из методов, который позволяет описать форму этих многогранников, является метод полиэдров Вороного-Дирихле [11]. Использование метода полиэдров Вороного-Дирихле в совокупности с методом пересекающихся сфер расширяет границы применимости кристаллохимического подхода состав-структура-свойство. Таким образом, развитие новых методов поиска активных лазерных материалов, позволяющих сократить временные и финансовые затраты на исследования и разработку устройств, является наиболее приоритетной ветвью развития фотоники и лазерной физики.

Целью диссертационной работы является установление закономерностей оптических, спектральных свойств и структурных параметров в номинально чистых и активированных редкоземельными ионами (Nd^{3+} , Er^{3+}) монокристаллах вольфраматов и молибдатов щёлочноземельных металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– исследовать поляризованные спектры поглощения активированных редкоземельными ионами оптических монокристаллов $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4$ и PbWO_4 в оптическом и инфракрасном диапазонах;

– вычислить силы линий редкоземельных ионов непосредственно из спектров поглощения кристаллов $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4$ и PbWO_4 и рассчитать параметры интенсивности Ω_t согласно теории Джадда-Офельта;

– измерить спектры люминесценции монокристаллов $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4$, на основе полученных спектров рассчитать значения люминесцентных параметров и произвести анализ полученных данных в зависимости от состава кристаллов;

– произвести стереоатомный анализ монокристаллов вольфраматов и молибдатов Ca, Sr, Pb, Ba со структурой шеелита.

Научная новизна работы:

– впервые, с учётом отражений на гранях образцов, рассчитаны спектроскопические параметры оптических монокристаллов SrWO_4 : Nd^{3+} со структурой шеелита, в которых использовался тантал (Ta) в качестве соактиваторной примеси, компенсирующей избыточный электрический заряд Nd^{3+} ;

– выявлено нарушение регулярной структуры кристаллической решётки в кристаллах $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4$ и PbWO_4 , активированных ионами Nd^{3+} и Er^{3+} соответственно, связанное с существованием оптических центров, имеющих симметрию окружения ниже S_4 , количество которых находится в прямой зависимости от концентрации активатора;

– впервые в диапазоне 840-1420 нм измерены спектры люминесценции монокристаллов SrWO_4 : Nd^{3+} , в которых в качестве соактиваторной примеси, компенсирующей избыточный электрический заряд примесных ионов неодима (Nd^{3+}), использовались ионы тантала (Ta^{5+});

– впервые рассчитаны параметры полиэдров Вороного-Дирихле атомов кальция в монокристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 и объёмы пересечений внешних электронных оболочек атомов связи Ca–O в зависимости от внешнего давления, оказываемого на кристалл.

Практическая ценность работы:

– установлены закономерности изменения параметров интенсивности редкоземельных ионов в кристаллах $\text{SrWO}_4: \text{Nd}^{3+}$ и $\text{PbWO}_4: \text{Er}^{3+}$ со структурой шеелита, знание которых необходимо для выращивания активных сред с прогнозируемыми свойствами;

– разработан алгоритм расчёта на базе программного комплекса Mathcad, с помощью которого производился расчёт параметров интенсивности и спектрально-люминесцентных характеристик активированных монокристаллов в данной работе и который может быть использован на практике;

– вычислены стереоатомные параметры для атомов Ca, Sr, Ba, Pb, W, Mo и O в монокристаллах вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита и выявлены закономерности изменения стереоатомных параметров в зависимости от состава кристаллов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование тантала (Ta^{5+}), замещающего собой ионы вольфрама (W^{6+}), в качестве соактиваторной примеси, компенсирующей избыточный заряд ионов неодима (Nd^{3+}) в кристаллах SrWO_4 со структурой шеелита, является актуальным компенсатором заряда наряду с ниобием (Nb^{5+}), и не оказывает негативного влияния на спектральные свойства кристаллов.

2. Результаты спектроскопических исследований монокристаллов SrWO_4 и SrMoO_4 , активированных ионами неодима (Nd^{3+}), и кристаллов PbWO_4 , активированных ионами эрбия (Er^{3+}), из которых следует, что высокие значения сил линий сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов связаны с

наличием низкосимметричных оптических центров редкоземельных ионов, симметрия окружения которых ниже S_4 .

3. Результаты измерений спектров люминесценции SrWO_4 : NdTaO_4 , из которых впервые между уровнями ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ в кристалле данного состава вычислены коэффициент ветвления люминесценции β , сечение вынужденного излучения σ_p и скорость перехода A , которые составили 41,3%, $1,9 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, 1564 с^{-1} соответственно.

4. Степень сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атома кальция (Ca) и объёмных пересечений между ним и атомом кислорода (O) находится в линейной зависимости от среднего межатомного расстояния Ca–O в кристаллах при увеличении внешнего давления до 5,7 ГПа.

Личный вклад автора:

Представленная работа является теоретическим и экспериментальным исследованием, проведенным в соавторстве, что отражено в публикациях. Автор данной диссертационной работы принимал непосредственное участие в формулировании задач, определении и решении основных научных экспериментальных и теоретических задач и интерпретации результатов.

Экспериментальные исследования, анализ наблюдаемых закономерностей проведены автором самостоятельно или при его непосредственном участии совместно с сотрудниками лаборатории роста оптических кристаллов КубГУ. В ходе исследований были использованы современные экспериментальные методы и методологические подходы: комплексное исследование спектроскопических параметров кристаллических образцов, включающее измерение спектров поглощения высокого разрешения в широком спектральном диапазоне, сопоставление пиков поглощения соответствующим им переходов в активаторных центрах, теоретический анализ и расчёт параметров интенсивности в соответствии с теорией Джадда-Офельта.

Апробация работы:

Результаты работы опубликованы в сборнике XIX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 30 сентября-6 октября 2013 г.; Всероссийской заочной научно-практической конференции «Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий», Краснодар 2013 г.; X Международной научно-практической конференции «Новейшие научные достижения», София, 17-25 марта 2014 г.; в сборнике XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 14-20 сентября 2014 г.; в сборнике XXI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 13-19 сентября 2015 г.; содержатся в 9 работах, 4 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Глава 1. Оптико-физические параметры и методы выращивания оптических кристаллов со структурой шеелита

1.1. Структура, физические и оптические свойства кристаллов со структурой шеелита

Соединения стехиометрического состава с общей формулой $MeMO_4$, где $Me - Mg, Ca, Ni, Co, Fe, Zn, Mn, Cd, Sr, Ba, Pb$; $M - Mo, W$ образуются из оксидных молекулярных комплексов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} и двухвалентных ионов металлов второй и восьмой групп периодической системы, а также катионов Cu, Mn, Pb . Известны два структурных типа кристаллов $MeMO_4$ шеелит (тетрагональная сингония) и вольфрамит (моноклинная сингония). К шеелитам принадлежат вольфраматы и молибдаты кальция, стронция, бария, свинца. Вольфрамиты включают в свой состав двухвалентные катионы магния, цинка и кадмия. Для вольфраматов структурный переход наблюдается на границе $Cd-Ca$ ионные радиусы которых соответственно равны 1,10 и 1,12 Å. В ряду молибдатов структурный переход наблюдается на границе $Mn-Cd$ с соответствующими ионными радиусами 0,96 и 1,10 Å.

В настоящей работе изучаются оптические и спектральные свойства соединений вольфраматов и молибдатов стронция и свинца со структурой шеелита, активированных ионами неодима и эрбия. Элементарная ячейка относится к средней категории, тетрагональной сингонии, объемноцентрированная. Основу структуры шеелита составляет трехмерный каркас, образованный повторяющимися цепочками искаженных додекаэдров [12], которые соединяются по боковым ребрам в спирали вокруг параллельных [001] четверных винтовых осей (правых 4_1 и левых 4_{-1}) [12]. Пары восьмивершинников с катионами Me^{2+} соединяются правильными тетраэдрами $[MO_4]^{2-}$, не связанными друг с другом [13]. Наличие этих изолированных комплексов – наиболее важная особенность структуры шеелита. Температура плавления анионов MO_4^{2-} выше температуры плавления соединений вольфраматов и молибдатов, поэтому их

можно рассматривать устойчивые квазимолекулярные комплексы [14]. Схема структуры элементарной ячейки шеелита представлена на рисунке 1.1.

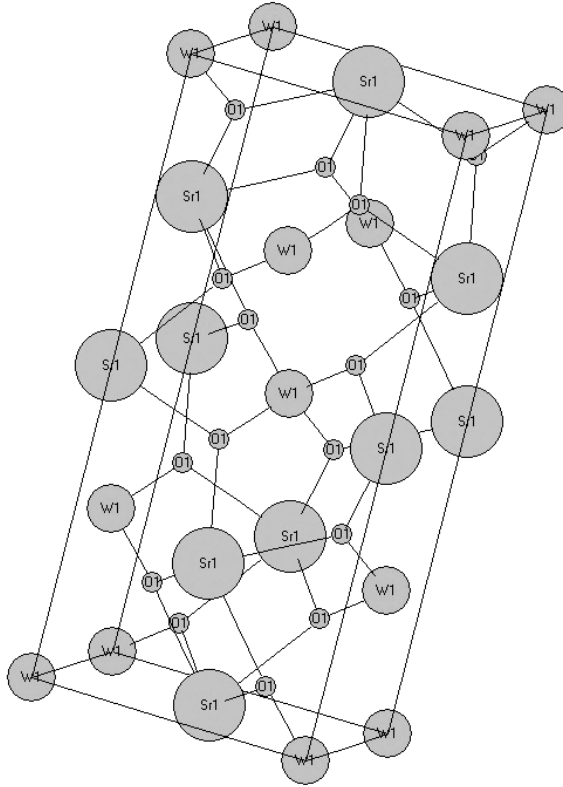


Рисунок 1.1 – Схема элементарной ячейки SrWO_4 .

Интерес к соединениям вольфрамов и молибдатов двухвалентных металлов со структурой шеелита объясняется целым рядом свойств, присущих данным соединениям:

- в соединениях данного класса имеется возможность изменять параметры кристаллической решетки в широких пределах без изменения типа кристаллической структуры;

- вольфраматы и молибдаты обладают большой изоморфной емкостью при их активации редкоземельными ионами, образуя непрерывный ряд растворов замещения. Это позволяет вводить в эти соединения активирующей примеси в широком диапазоне концентраций вплоть до 100%;

- кристаллы молибдатов пригодны для использования в фотон-сцинтилляционных детекторах, в которых существует возможность объединения источника и детектора на одном материале [15].

Однако вследствие относительно невысоких теплофизических характеристик кристаллов данного класса (низкая теплопроводность и высокая анизотропия коэффициентов термического расширения), они не получили широкого применения в качестве источника лазерного излучения при ламповой накачке. Так же к недостаткам кристаллов данного класса можно отнести низкую теплопроводность и высокую анизотропию коэффициентов термического расширения, поэтому они не получили широкого применения в качестве активных оптических лазерных сред при ламповой накачке.

Использование диодной лазерной накачки привело к пересмотру требований, предъявляемых к лазерным материалам, в первую очередь, снизились требования к теплофизическим характеристикам, и рассматриваемые материалы вновь привлекли внимание как перспективные лазерные материалы.

Таблица 1.1 – Основные физико-химические и оптические свойства вольфраматов и молибдатов кальция, стронция и свинца со структурой шеелита.

	CaWO ₄	SrWO ₄	PbWO ₄	CaMoO ₄	SrMoO ₄	Ссылка
Параметр ячейки a, Å	5,2430	5,4170	5,4550	5,2240	5,3897	[13]
Параметр ячейки c, Å	11,3740	11,9510	12,027	11,4300	12,0209	
V, Å ³	312,66	350,68	356,93	311,93	349,19	
Плотность (рентген), г/см ³	6,11	6,26	8,46	4,26	4,65	[16]
Молярная масса, г/моль	287,9	335,5	455,0	200,0	247,6	–
Температура плавления, °C	1580	1535	1123	1445	1457	[17]
Диапазон прозрачности, мкм	0,25-5,4	0,25-5,4	–	0,34-5,5	0,25-5,4	[18, 19]
Радиус двухвалентного катиона, Å	1,12	1,26	1,29	1,12	1,26	[20]
Коэффициент теплового расширения, × 10 ⁻⁶ , град ⁻¹	a = 11,2 c = 18,7	a = 11,9 c =	a = 11,0 c = 27,0	a = 19,4 c = 25,5	a = 13,4 c =	[16] [21, 22]

1.2. Традиционные и новые методы исследования межатомного взаимодействия в кристаллической решётке

А. Вернером в 1893 году введено понятие "координационного числа" (КЧ), определяемого как число ближайших атомов или групп атомов (лигандов), окружающих данный атом. Химические связи, непосредственно связывающие центральный атом с ближайшими соседями, образуют его координационную сферу. Зная межатомные расстояния, рассчитать координационное число данного атома, окруженного группой атомов, не составляет особой проблемы, так как атомы, составляющие лиганд, расположены к атому-комплексообразователю намного ближе, чем другие атомы. Таким образом, единственным критерием, используемым при расчёте координационного числа атома, является межатомное расстояние.

Для того чтобы полностью описать особенности окружения атома, недостаточно знать количество ближайших соседей. В кристаллохимии наряду с координационным числом атома применяется понятие координационного полиэдра, который описывает характеристики окружения атомов. Координационным полиэдром атома A , называется выпуклый многогранник, в центре которого находится атом A , а вершинами являются ближайшие атомы X , определяющие значение координационного числа атома A . Например, координационный полиэдр атома натрия в кристаллической решётке поваренной соли представляет собой октаэдр.

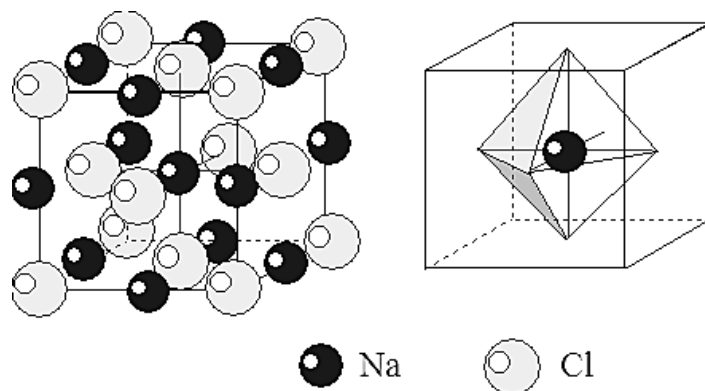


Рисунок 1.2 – Схема кристаллической элементарной ячейки поваренной соли и координационного полиэдра атома натрия.

В зависимости от количества окружающих атомов образуются координационные полиэдры различной формы. Так для $KЧ=3$ частицы будут занимать вершины треугольника, и координационный полиэдр будет иметь форму треугольника, при $KЧ=4$ – тетраэдра, $KЧ=6$ – октаэдра, $KЧ=8$ – куба и так далее.

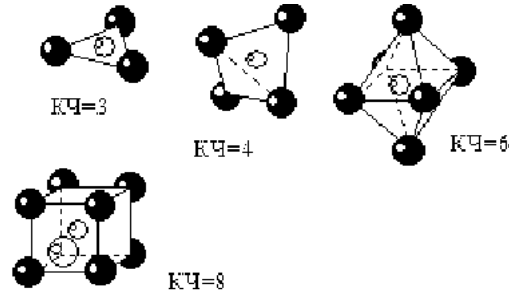


Рисунок 1.3 – Схемы различных форм координационных полиэдров при различных значениях координационного числа центрального атома.

Химический состав и строение определяют физические и химические свойства любого вещества, их способность к различным превращениям. Так, при идентичном химическом составе вещества вследствие изомерии, молекулярного вещества, или полиморфизма, веществ имеющих кристаллическую решётку, могут иметь различное строение. Поэтому в ряду состав-строение-свойства ведущую роль играет структура вещества.

В настоящее время наиболее точным и информативным экспериментальным методом изучения структуры различных веществ является рентгеноструктурный анализ. С помощью этого метода с высокой степенью точности определяют координаты атомов в структуре вещества. Атомы считаются химически связанными, если им отвечают короткие межъядерные расстояния [11]. Однако критерий минимальности межатомного расстояния при определении координационного числа атома не является универсальным и может быть использован далеко не во всех случаях. Это связано с тем, что связи атома комплексообразователя с атомами ближайшего окружения, могут иметь разную природу и прочность. Возможен и обратный случай, когда расстояния между атомами химически не эквивалентными атомами различны, в то время как прочность образуемых ими связей одинакова. Поэтому определение наличия

связи между атомами в кристаллической матрице и координационных чисел атомов является довольно не простой задачей.

В структуре шеелита MeMO_4 атомы металла Me^{2+} окружены атомами кислорода - додекаэдрическое окружение (симметрия додекаэдра S_4) и имеют два набора межатомных расстояний - две координационные сферы вокруг атомов М, которые образованы четырьмя атомами кислорода соседних MO_4 тетраэдров. Ближайшее окружение полиэдра MeO_8 – связанные общими рёбрами четыре аналогичных восьмивершинника.

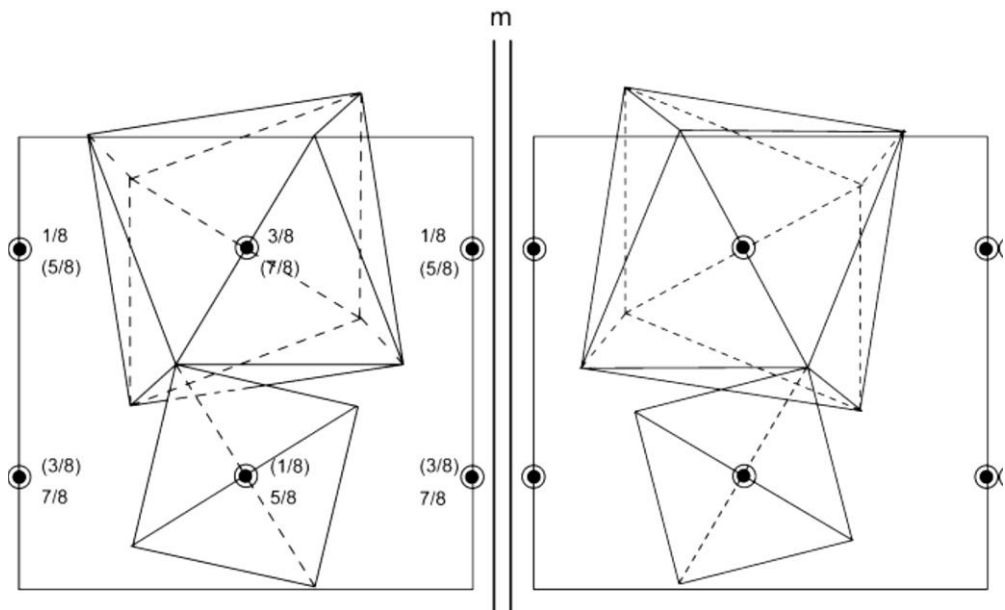


Рисунок 1.4 – Схема координационных полиэдров в структуре шеелита (проекция XY) [23].

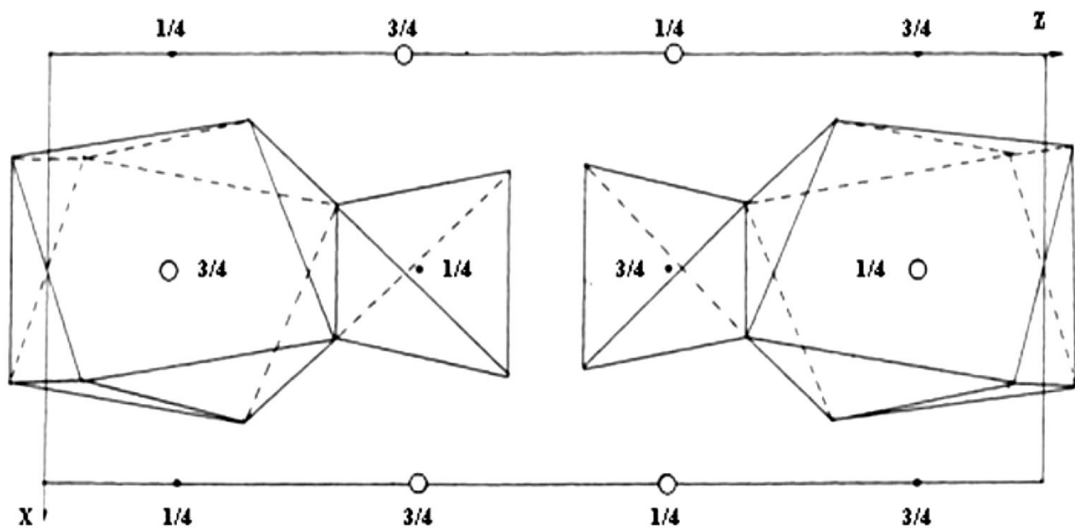


Рисунок 1.5 – Схема координационных полиэдров в структуре шеелита (проекция XZ) [23].

Атом М находится в центре частично искажённого тетраэдра MO_4 (симметрия S_4): при четырёх одинаковых расстояниях М–О валентные углы различны. Каждый атом кислорода в своём координационном окружении имеет два атома Ме и одним атомом М. Структура MeMO_4 относится к каркасным структурам.

В традиционном методе анализа химического взаимодействия между атомами соединения используется классификация межатомных взаимодействий: сильные химические взаимодействия, которым отвечают ковалентные, ионные, металлические химические связи и слабые, а именно водородные и межмолекулярные (Ван-дер-ваальсовы) типы связей.

Система кристаллохимических радиусов является классической моделью исследования межатомного взаимодействия. В данной модели описания кристаллической структуры атомы имеют сферическую форму, а размер атома определяется диаметром этой сферы. Однако размер атомов одного и того же химического элемента не является постоянной величиной, так как в различных кристаллических структурах эти атомы могут образовывать связи различной природы и прочности. В зависимости от предполагаемого типа взаимодействия между атомами используются следующие системы кристаллохимических радиусов: система атомных радиусов Слэтера, которая содержит средние значения радиусов атомов в кристаллических структурах; система ионных радиусов Шеннона, включающая радиусы различных ионов в различных окружениях неорганических соединений; система ван-дер-ваальсовых (межмолекулярных) радиусов, характеризующая размеры атомов в направлении соприкосновений между молекулами.

В рамках другой классической модели «длина связи – сила», интенсивность межатомного взаимодействия в ионных типах связи связана с величиной валентного усилия между атомами, которое определяется выражением [24]:

$$S = \sum_i^n e^{\frac{R_1 - R_i}{0,37}} \quad (1.1)$$

где R_1 – эмпирический параметр, определяемый для каждого сорта атомов при однократной связи, то есть в одну единицу валентного усилия. Суммирование производится во всем ближайшим атомам, пока сумма не достигнет значения степени центрального атома окисления n .

Недостатком систем радиусов является наличие многочисленных исключений для веществ с определенным типом межатомной связи, что требует введения дополнительных параметров, характеризующих размеры ионов или молекул.

К новым моделям описания межатомного взаимодействия в кристаллической решётке можно отнести метод пересекающихся сфер и метод полиэдров Вороного-Дирихле. Необходимость в новых методах описания обусловлена сильными расхождениями теоретических данных, даваемых классическими теориями, и данными, полученными экспериментально. Если в состав соединения входят атомы только с фиксированной валентностью, например, атомы углерода, водорода, азота, кислорода, галогенов в структуре органических соединений, определение сильных химических связей и последующее описание структуры вещества, обычно, не вызывают затруднений. Однако для неорганических и координационных соединений, содержащих в своём составе атомы, способные проявлять переменную валентность, вопрос о силе химического взаимодействия между атомами, не всегда является ясным.

В основе метода пересекающихся сфер лежит постулирование двухсферной (Слэтеровского радиуса r_S и R_{CD} – радиуса сферического домена) модели квазиизолированных атомов A и X . Радиус r_S – фиксированный, значение которого обусловлено химической природой атома, в то время как радиус R_{CD} – переменный, значение которого определяется как химическим составом окружения, так и взаимным пространственным положением. Пусть для атомов A – $r_S < R_{CD}$, а для X – $r_S > R_{CD}$, тогда всевозможные варианты парного взаимодействия можно описать простой схемой, представленной на рисунке 1.6. Ядро каждого атома находится в центре двух, вложенных друг в друга, сфер.

Непрерывной линией обозначена сфера радиуса r_s , пунктирной сфера радиуса $R_{сд}$. Области пересечения сфер взаимодействующих атомов, наличие которых является условием возникновения соответствующего типа перекрывания, заштрихованы параллельными линиями. Принято, что во всех типах перекрывания сфер, моделирующих химическое взаимодействие между атомами, всегда слева указан соответствующий радиус первого атома.

Атомы считаются химически не связанными, если пересечение их сфер (тип P_0) равно нулю. Перекрывания типа P_0 можно интерпретировать как Ван-дер-Ваальсовы связи между атомами. Химическое взаимодействие двух атомов начинается с перекрывания внешних сфер атомов – пересечения типа P_1 , которые считаются аналогом специфических или вторичных межатомных взаимодействий. При дальнейшем сближении атомов реализуется перекрывания в ряду $P_2 \rightarrow P_3 \rightarrow P_4$, которые являются аналогами сильных химических взаимодействий. Наиболее сильным химическим связям соответствуют перекрывания типа P_4 . Сближение атомов обусловлено стремлением системы уменьшить свою энергию, за счёт перераспределения электронной плотности на внешних оболочках атомов, и, как следствие, образование общих электронных пар – ковалентной связи, либо полный переход электронов от одного атома к другому – образование ионного типа связи.

Так же, в рамках данной модели, можно отметить, что связи, образованные взаимодействующей парой атомов, которые идентичны как химически, так и кристаллографически, то есть у них совпадают соответствующие слэтеровские радиусы r_s и радиусы сферических доменов $R_{сд}$, будут неполярными. Для таких атомов из-за требований симметрии перекрывания типа P_2 сразу реализуется переход $P_1 \rightarrow P_3$. Однако, связи, образованные химически идентичными атомами, но которые отличаются кристаллографическим окружением, вопреки распространённому мнению, в общем случае будут полярными.

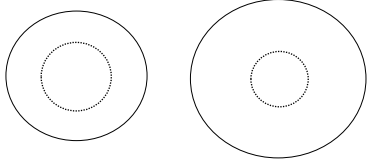
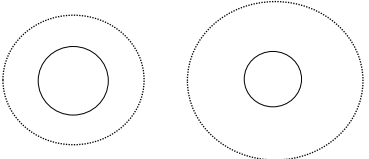
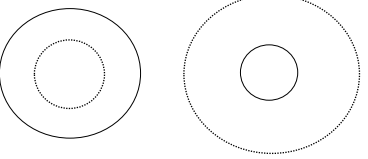
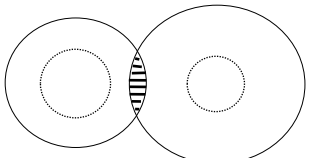
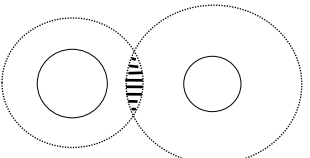
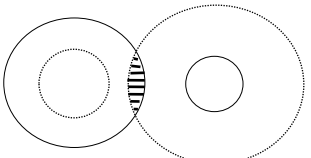
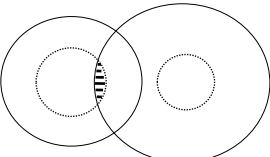
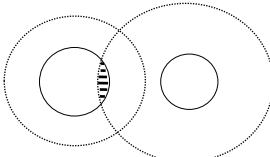
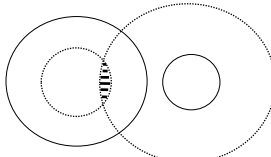
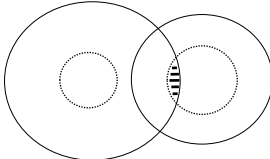
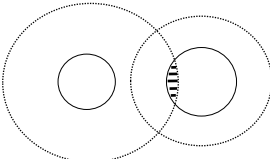
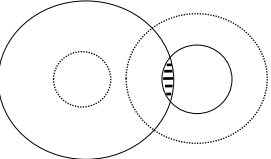
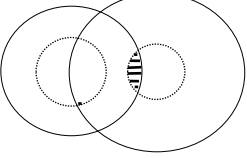
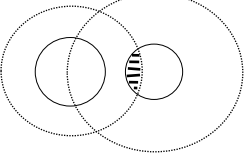
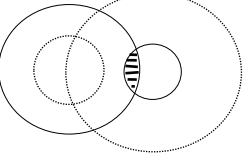
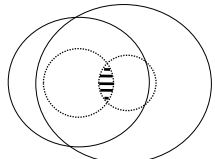
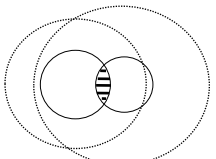
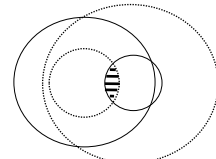
Взаимодействующая пара атомов		
$A - A'$	$X - X'$	$A - X$
 Π_0 a_1	 Π_0 a_2	 Π_0 a_3
 Π_1 $б_1$	 Π_1 $б_2$	 Π_1 $б_3$
 Π_2 $в_1$	 Π_2 $в_2$	 Π_2 $в_3$
 Π_2 $г_1$	 Π_2 $г_2$	 Π_2 $г_3$
 Π_3 $д_1$	 Π_3 $д_2$	 Π_3 $д_3$
 Π_4 $е_1$	 Π_4 $е_2$	 Π_4 $е_3$

Рисунок 1.6 – Схематическое изображение основных типов перекрытия «двухсферных» атомов [11].

Данные рентгеноструктурного анализа, показывают, что области пространства, в кристаллической решётке, отвечающие отдельным атомам, имеют форму, в общем случае далёкую от сферической, и напоминают выпуклый

многогранник. Известно [25], что наиболее простым приближением, которое позволяет адекватно установить и описать форму атомных доменов, является метод полиэдров Вороного-Дирихле. Полиэдром Вороного-Дирихле некоторого атома A называется выпуклый многогранник, который образован пересечением плоскостей, перпендикулярных отрезкам, соединяющих его с ближайшими атомами окружения, и пересекающих эти отрезки посередине. Каждой грани полиэдра Вороного-Дирихле соответствует телесный угол S_j , значение которого равно площади сегмента β_j сферы единичного радиуса, вырезаемого пирамидой, вершина которой лежит на центральном атоме, а в основании – грань полиэдра Вороного-Дирихле (рисунок 1.7).

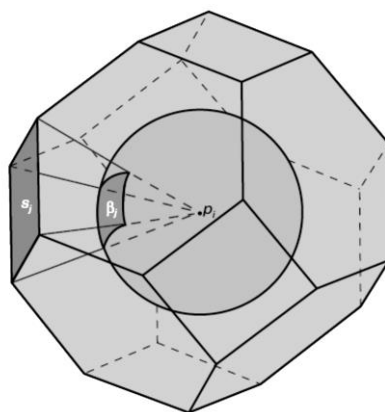


Рисунок 1.7 – Схема полиэдра Вороного-Дирихле для некоторого атома p_i и схема расчёта телесного угла грани S_j , равного площади сегмента β_j сферы единичного радиуса с центром p_i [24].

Существование грани полиэдра Вороного-Дирихле указывает на наличие химического взаимодействия между атомами, а размер грани позволяет оценить его интенсивность. Взаимодействие центрального атома с окружающими распределено по связям пропорционально значениям телесных углов, опирающихся на соответствующие грани его полиэдра Вороного-Дирихле. Само же значение телесного угла пропорционально доле валентных электронов центрального атома, участвующих в образовании химической связи. Значит, валентное усилие связи $A - X$ можно вычислить по следующей формуле:

$$V_j = \frac{\xi S_j}{100}, \quad (1.2)$$

где S_j – телесный угол грани полиэдра Вороного-Дирихле, выраженный в процентах телесного угла 4π стерadians, ξ – степень окисления центрального атома A .

С помощью полиэдров Вороного-Дирихле легко определить координационное число атома, которое равно числу граней полиэдра Вороного-Дирихле между прямыми соседями. Прямыми соседями центрального атома A считаются атомы, общие грани полиэдров Вороного-Дирихле достаточно велики и лежат непосредственно на прямой линии, соединяющей эти атомы. Непрямыми соседями атома A называются атомы, обозначаемые как $\#Z$, которые отвечают контактам с аномально низкими значениями S_j ($A - \#Z$) и большими $r(A - \#Z)$ для которых середины отрезков $A - \#Z$ не лежат на поверхности полиэдра Вороного-Дирихле. Поэтому принято, что любые контакты типа $A - \#Z$ (независимо от строения, состава окружения и природы самих атомов A и $\#Z$) в качестве химических связей не рассматриваются [26].

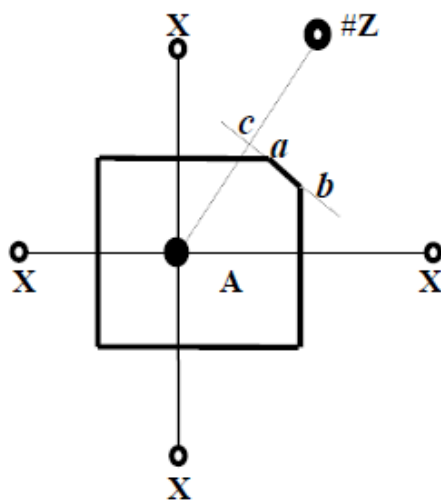


Рисунок 1.8 – Схема, поясняющая различие между прямыми (атомы X) и непрямыми (атом $\#Z$) соседями атома A в его координационной сфере [11].

Из вышесказанного следует, что при определении координационного числа атома, учитывают только химические взаимодействия с окружением. Значит, координационное число атома равно суммарному количеству ближайших атомов, химическое взаимодействие с которыми осуществляется за счёт перекрываний типа P_4 , P_3 и (или) P_2 , при этом другие типы пересечений не учитываются.

Анализ характеристик атомных доменов более трёхсот тысяч структур, исследованных к настоящему времени и всё время пополняющихся базах данных по неорганическим соединениям [27], по металлоорганическим и органическим соединениям [28], с использованием полиэдров Вороного-Дирихле показал, что в структуре кристаллов для атомов A , окруженных атомами X , объём полиэдров не зависит от количества химических связей $A - X$ и формы граней, иными словами, координационного числа атома A . Поэтому объём полиэдра Вороного-Дирихле ($V_{\text{ПВД}}$) соответствующего атома в структуре кристалла, можно моделировать сферой, способной деформироваться, объём которой вычисляется следующим образом:

$$V_{\text{ПВД}} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{СД}}^3 \quad (1.3)$$

Полиэдр Вороного-Дирихле каждого атома в кристаллической матрице характеризуется следующими параметрами: $V_{\text{ПВД}}$ – объём полиэдра; N_f – количество граней (координационное число) полиэдра; $R_{\text{СД}}$ – радиус сферического домена; G_3 – безразмерная величина второго момента полиэдра Вороного-Дирихле, характеризующая степень его сферичности; D_A – смещение ядра атома из геометрического центра тяжести его полиэдра Вороного-Дирихле.

В отличие от модели описания структуры кристалла с помощью упаковки жестких, недеформирующихся сфер, в которой единственной величиной, характеризующей химическую связь $A - X$, является межъядерное расстояние, описание каждого химического взаимодействия между атомами с помощью полиэдров Вороного-Дирихле позволяет охарактеризовать каждое химическое взаимодействие тремя дополнительными параметрами: значением площади грани (S_i) полиэдров Вороного-Дирихле атомов A и X_i ; величиной телесного угла (S_j), под которым видна общая грань полиэдров Вороного-Дирихле из положения ядра любого из этих атомов; объемом бипирамиды, в вершинах которой находятся атомы A и X , а в плоскости основания – грань полиэдров Вороного-Дирихле, общая для этих атомов [29, 30].

Полиэдр Вороного-Дирихле представляет собой геометрический образ соответствующего атома в конкретном кристаллическом поле, в то время как радиус сферического домена атома с позиции стереоатомной модели структуры кристалла как плотнейшей упаковки деформируемых сфер, рассматривается как геометрический образ этого атома в сферически симметричном поле.

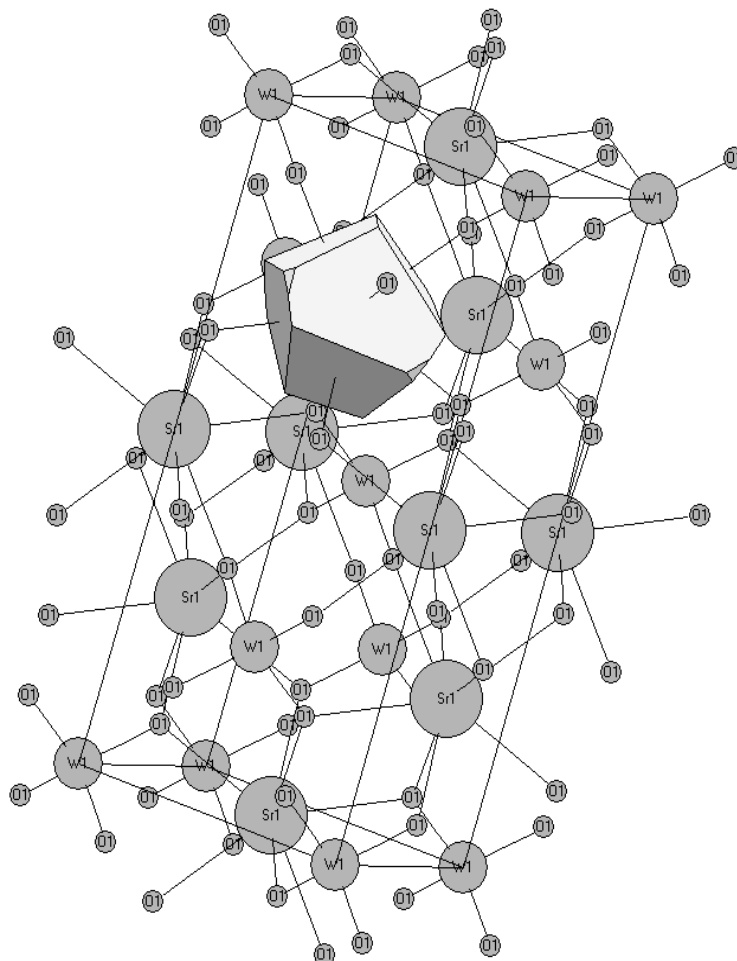


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение полиэдра Вороного-Дирихле атома вольфрама в кристаллической структуре SrWO_4 .

1.3. Теория Джадда-Офельта и связь параметров интенсивности электронных переходов со структурными особенностями кристаллов

Характеристики излучения редкоземельных ионов в кристаллах определяются свойствами матрицы, в частности пространственной группой симметрии решётки. В общем случае в кристаллическом поле распределение

плотности валентных $4f$ -электронов асимметрично и природа микроскопических излучателей, их ориентация в пространстве, поляризация излучения зависят от локальной симметрии центра свечения. Электродипольное, магнитодипольное и квадрупольное излучение свободных ионов существенно отличаются по интенсивности. Электродипольные переходы между уровнями энергии $4f$ -оболочки свободных редкоземельных ионов запрещены по чётности. Однако в кристаллах этот запрет снимается, если точечная группа симметрии редкоземельного иона не содержит операции инверсии. Интенсивные излучательные $f-f$ переходы могут наблюдаться вследствие смешивания состояний разной чётности нечётной компонентой кристаллического поля, а также под влиянием переменной чётности составляющей внутрикристаллического поля, промодулированного полем излучения – механизм динамической поляризации, введенные Джаддом и Йоргенсеном [31, 32]. Расчёты интенсивности $f-f$ переходов, демонстрирующие эффективность механизма динамической поляризации решётки в большинстве своём используют приближения, не позволяющие однозначно связать структурные характеристики кристаллической решётки со свойствами излучения.

Существенного прогресса в описании интенсивности спектральных полос спектров активированных материалов, достигли Джадд и Офельт в своих работах [33, 34]. Расчёт интенсивностей вынужденных электродипольных и магнитодипольных переходов представляет из себя чрезвычайно сложную задачу, для решения которой необходимо знание всех значений энергий, собственных функций электронной конфигураций $4f^{N-1}$ примесных ионов и нечетной части потенциала окружающего кристаллического поля. Решив данную проблему, Джадд и Офельт, пришли к следующему выражению [33, 34]:

$$f(S, L, J \rightarrow S', L', J') = C(2J + 1)^{-1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_t |\langle J || U^\lambda || J' \rangle|^2, \quad (1.4)$$

здесь $C = (8\pi^2 m c v) / 3h$, $|\langle J || U^\lambda || J' \rangle|^2$ – квадраты дважды редуцированных матричных элементов, значения которых практически не зависят от вида кристаллической матрицы и определяются только природой самого

редкоземельного иона и соответствующими квантовыми числами S, L, J и S', L', J' . В настоящее время рассчитаны значения всех матричных элементов для всех редкоземельных ионов [35, 36]. Расщепления основных уровней редкоземельных ионов в кристаллах, наблюдаемые [37] или вычисленные [38], редко превышают 250 см^{-1} .

Из выше указанного следует, что вся информация об интенсивности излучения редкоземельных ионов зависит только от активируемой матрицы и содержится в трёх параметрах $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, которые называются «параметры Джадда-Офельта».

Использование параметров интенсивности является более компактным способом описания интенсивности спектров активированных материалов, чем просто информация о силах осцилляторов отдельных полос поглощения, количество которых может достигать 8-10 у различных ионов.

Обычно для каждого иона параметр Ω_2 вносит наибольший вклад в интенсивность не более двух спектральных полос, которые называются «сверхчувствительными».

С помощью параметров Джадда-Офельта возможно вычислить вероятности оптических переходов, вероятность поглощения электромагнитного излучения из возбуждённого состояния и абсолютные значения вероятностей излучательных переходов, используя результаты измерения спектра поглощения. Для решения данной задачи на основании соотношения (1.4) получено следующее выражение для интегральных коэффициентов Эйнштейна [39]:

$$A(S, L, J \rightarrow S', L', J') = \frac{8\pi^2 e^2 v^2 n^2 \chi C}{mc(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle J || U^{\lambda} || J' \rangle|^2, \quad (1.5)$$

где m и e – масса и заряд электрона, $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$.

Переменное электрическое поле падающей электромагнитной волны с длиной волны λ много большей размеров элементарной ячейки, поляризует кристаллическую решётку. С другой стороны, для расчета интенсивностей электродипольных и магнитодипольных переходов, в соответствии с теорией

Джадда-Офельта, сила осциллятора вынужденного дипольного перехода $J \rightarrow J'$ определяется выражением [31, 32]:

$$f_{JJ'} = \left(\frac{8\pi^2 mc}{3hn^2\bar{\lambda}(2J+1)} \right) [\chi^{ed} S_{ed} + \chi^{md} S_{md}], \quad (1.6)$$

где, $\bar{\lambda}$ – средняя длина волны межмультиплетного перехода $J \rightarrow J'$, n – показатель преломления кристалла, $\chi^{ed} = n(n^2 + 2)^2/9$, $\chi^{md} = n^3$, S_{ed} и S_{md} – соответственно силы линий электродипольный и магнитодипольных переходов. Сила линии электродипольного перехода вычисляется следующим образом [33, 34]:

$$S_{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^N J \| U^{(t)} \| 4f^N J' \rangle|^2, \quad (1.7)$$

где Ω_t ($t = 2, 4, 6$) – параметры интенсивности, $U^{(t)}$ – соответствующие редуцированные матричные элементы переходов. Параметры интенсивности Ω_t определяются следующим выражением [33, 34]:

$$\Omega_t = (2t + 1) \sum_{k,m} |A_{km}|^2 Z^2(k, t) / (2k + 1), \quad (1.8)$$

где $Z^2(k, t)$ – параметр, пропорциональный матричным элементам различных степеней радиуса, который вычисляется из радиальных частей волновых функций основного и возбужденного состояний, принадлежащих конфигурациям противоположной четности и обратно пропорциональный разности энергий между ними, A_{km} – параметр нечётной части кристаллического потенциала.

Сила линии магнитодипольного перехода S_{md} вычисляется по формуле [33, 34]:

$$S_{md} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 |\langle (SL) \| L + 2S \| (S'L') J' \rangle|^2, \quad (1.9)$$

где $L + 2S$ – магнитодипольный оператор перехода $J \rightarrow J'$, h – постоянная Планка, m – масса электрона, c – скорость света в вакууме.

Правила отбора для магнитодипольных переходов:

$$\Delta S = \Delta L = 0 \quad \Delta J = \pm 1 \quad (1.10)$$

При магнитном дипольном излучении квант уносит момент количества движения электрона, равный единице. Магнитный дипольный квант имеет чётность, противоположную чётности электрического дипольного момента,

поэтому, матричные элементы оператора магнитного момента не равны нулю лишь для переходов между состояниями одинаковой чётности. Это связано с тем, что оператор магнитного момента не меняет знака при инверсии системы координат, так как магнитный момент – псевдовектор.

Матричные элементы $|\langle (SL) \| L + 2S \| (S'L') J' \rangle|^2$ вычисляются по следующим формулам [40]:

$$J' = J - 1$$

$$|\langle (SL) \| L + 2S \| (S'L') J' \rangle|^2 = \frac{(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)}{4J} \quad (1.11)$$

$$J' = J + 1$$

$$|\langle (SL) \| L + 2S \| (S'L') J' \rangle|^2 = \frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)}{4(J+1)} \quad (1.12)$$

С другой стороны, значения сил осцилляторов $f_{JJ'}$ или сил линий $S_{JJ'}$ межмультиплетных электродипольных переходов $J \rightarrow J'$ определяются экспериментально для конкретного кристалла по формулам (1.13) и (1.14) [33, 34]:

$$f_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 \lambda N_0} \int D(\lambda) d\lambda \quad (1.13)$$

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \lambda e^2 N_0} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int D(\lambda) d\lambda, \quad (1.14)$$

где J и J' – суммарный угловой момент верхнего и нижнего уровней, N_0 – концентрация ионов Re^{3+} , λ – длина волны полосы поглощения, соответствующей переходу $J \rightarrow J'$, множитель $\frac{9n}{(n^2+2)^2}$ учитывает внутрикристаллическое поле, в котором расположены ионы активатора, c – скорость света в вакууме, e – заряд электрона, h – постоянная Планка, $\int D(\lambda) d\lambda$ – интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра поглощения, который рассчитывается следующим образом [41]:

$$\Gamma = \frac{\int D(\lambda) d\lambda}{L \cdot lge} = \frac{2,303 \int D(\lambda) d\lambda}{L}, \quad (1.15)$$

где Γ – интегральное поглощение, D – оптическая плотность, L – толщина кристалла.

Вероятность спонтанного электрического или магнитного дипольного перехода между уровнями i и j редкоземельного иона в кристалле с излучением фотона описывается формулой [39]:

$$A_{ij} = \frac{4\omega^2 n_o(\omega)}{3\hbar c^3} \left\{ m_{\parallel} + \frac{1}{2} \left(3 + \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} \right) m_{\perp} \right\}, \quad (1.16)$$

где ω – частота возбуждающего электрического поля, \hbar – постоянная Планка, делённая на 2π , ε_{\parallel} и ε_{\perp} – соответствующие компоненты тензора диэлектрической проницаемости, m_{\parallel} и m_{\perp} – соответствующие компоненты тензора силы линии.

Как видно из выражения (1.16), вероятности излучательных переходов между штарковскими подуровнями термов $4f$ -оболочки зависят от анизотропии локального электрического поля, действующего на редкоземельный ион. Поэтому, существенное влияние на ориентационную зависимость излучения, наведённая излучением поляризации среды может как усиливать, так и ослаблять эффекты статистического нечётного кристаллического поля в зависимости от знаков отдельных слагаемых.

Разработаны две теории, объясняющие механизмы и причины увеличения сил осцилляторов для сверхчувствительных электронных переходов в редкоземельных ионах и зависимости параметра Ω_2 от ближайшего окружения примесного иона [42, 43] в кристаллах, стеклах и растворах: теория неоднородного диэлектрика [44] и теория поляризации лигандов. Обе теории отличаются лишь формально, однако их объединяет общий физический процесс, суть которого заключается в следующем. Электрическое поле падающей электромагнитной индуцирует переменные электрические квадрупольные моменты оптических центров, которые вызывают перемешивание $4f$ -электронных состояний (электростатическое квадруполь-дипольное взаимодействие редкоземельный ион–лиганд). Учитывая тепловые колебания решётки, это индуцированное квадруполь-дипольное взаимодействие значительно увеличивает вероятности электронных переходов между энергетическими уровнями $4f$ -оболочки редкоземельного иона, происходящих по электрквадрупольным механизмам. Сверхчувствительные переходы относятся к псевдоквадрупольным,

так как взаимодействие электромагнитного излучения с примесным ионом происходит по дипольному типу, а наблюдаемые электронные переходы не являются чисто квадрупольными. Из этой теории следует, что большие значения параметра Ω_2 будут достигаться в системах с высокой степенью асимметрии ближайшего окружения редкоземельного иона. За параметр Ω_2 , с одной стороны, и параметры Ω_4 , Ω_6 , с другой стороны, ответственны нечётные возмущения разного происхождения. Природа этой разницы пока что не установлена, но само её существование сомнению не подлежит.

В работах [42] и [31] сделано предположение, что параметры Ω_4 и Ω_6 увеличиваются при увеличении колебательных амплитуд связей М–О. Это предположение приводит к идее [45], что значения Ω_4 и Ω_6 убывают при увеличении жесткости среды, в которой расположен редкоземельный ион.

1.4. Технологические приёмы и методы получения крупных оптических монокристаллов со структурой шеелита

Для получения совершенных кристаллов больших размеров применяются следующие способы выращивания:

- из газовой (паровой) фазы при градиенте давления;
- из растворов при градиенте концентрации на границе раздела кристалл-раствор;
- из расплавов при температурном градиенте.

Кристаллизация из паровой (газовой) фазы в основном применяется для выращивания нитевидных и пластинчатых кристаллов, эпитаксиальных пленок, тонких поликристаллических или аморфных покрытий. Данный метод выращивания основан на физической конденсации кристаллизующего вещества, которое поступает к растущему кристаллу в виде собственного пара, состоящего из молекул их ассоциаций – димеров, тримеров и т.д.

Под выращиванием кристаллов из растворов подразумевается кристаллизация при перенасыщении раствора. Рост кристаллов осуществляется

при температурах ниже температуры их плавления, поэтому в выращенных такими методами кристаллах отсутствуют дефекты. В основном, данным методом выращивают кристаллы разлагающихся при температурах ниже температуры их плавления.

Кристаллизация из расплава является наиболее распространенным способом выращивания технически важных монокристаллов. Веществами, наиболее подходящими для выращивания из расплава, являются те, которые плавятся без разложения, не имеют полиморфных переходов и характеризуются низкой химической активностью [46].

Существуют технологические сложности выращивания крупных активированных монокристаллов со структурой шеелита. При уменьшении размера атома в позиции Me замечена тенденция к увеличению межатомных расстояний в первой координационной сфере вокруг комплексообразующих атомов M и уменьшению во второй, что в пределе приводит к изменению ближайшего окружения катионов и к возникновению другого структурного типа – вольфрамита.

Увеличение различий ионных радиусов катионов Me (r_{Me} , Å) и Re (r_{Re} , Å), то есть увеличение величины $|\Delta_{Me-Re}| = r_{Me} - r_{Re}$, приводит к искажениям исходной структуры шеелита. Исследования показывают [23], что при величине $|\Delta_{Me-Re}| \sim 0,22$ Å приводит к искажению исходной структуры шеелита. Для катионов же с величиной $|\Delta_{Me-Re}| \rightarrow 0$ можно ожидать реализации неискажённой структуры шеелита.

Однако равенство ионных радиусов не всегда соответствуют неискажённой структуре кристалла. Так же, необходимо учитывать разницу в величинах электроотрицательности катионов Me (χ_{Me} , отн. ед.) и Re (χ_{Re} , отн. ед.), то есть величины $|\Delta\chi_{Me-Re}| = \chi_{Me} - \chi_{Re}$.

Дефекты, образовавшиеся при выращивании монокристаллов, влияют на их оптические и термические свойства. Например, появление участков ростовой полосчатости вызывает макроскопические напряжения, что приводит к эффектам неоднородности показателя преломления и двулучепреломления монокристалла.

Так же, изменение параметров элементарной ячейки вдоль длины и поперечному сечению выращиваемого кристалла, оказывает негативное воздействие на его фотоупругость. Поэтому существует необходимость получать монокристаллы высокого оптического качества – с малым градиентом показателя преломления вдоль слитка и минимумом оптических потерь. Наилучшие на сегодня результаты при выращивании вольфрамовых переходных металлов достигнуты методом Чохральского [47-51]. Однако существует ряд трудностей. Одна из них связана с широкой областью прозрачности (0,3-5,0 мкм) выращиваемых кристаллов, что способствует появлению эффекта радиационного теплоотвода через кристалл, что приводит к формированию выгнутого в сторону расплава фронта кристаллизации. Отличие фронта кристаллизации от плоского создаёт механические напряжения, оптические неоднородности и макро дефекты в кристаллических слитках [49, 52]. Другую проблему представляет низкая механическая прочность монокристаллов; градиенты температур, возникающие в зоне роста при традиционном методе Чохральского, оказываются слишком большими и вызывают растрескивание слитка. Для выращивания монокристаллов вольфрамовых и молибдатных, предложена методика [53], используемая при получении полупроводниковых материалов, основанная на применении металлического экрана в зоне растущего кристалла.

По методу Чохральского заготовленную исходные реагенты (шихту) помещают в индукционную печь и нагревают до расплавленного состояния. Затем опускают затравочный кристалл, прикреплённый к кристаллодержателю, и касаются им поверхности расплава. Затем начинают медленный подъём затравки. Столбик расплава, осуществляющий связь растущего кристалла с расплавом, поддерживается силой поверхностного натяжения и формирует мениск между поверхностью расплава и поверхностью растущего кристалла. Соответственно граница кристалл-расплав (фронт кристаллизации) находится над поверхностью расплава. От формы границы зависит качество выращиваемого монокристалла. В идеальном случае фронт кристаллизации должен быть плоским. В процессе

вытягивания монокристалл вращают с целью перемешивания расплава и выравнивания температуры на фронте кристаллизации [46].

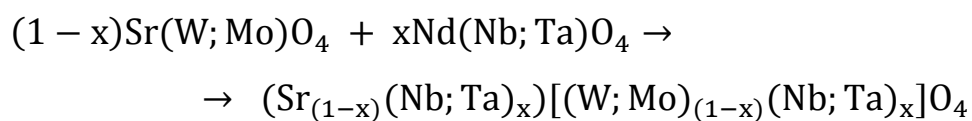
Авторам работы [53], путем варьирования геометрии теплового узла, удалось подобрать тепловые условия, при которых формируется близкий к плоскому фронт кристаллизации. В работе выявлено существенное влияние на качество монокристаллов множества факторов, таких как размеры тигля и металлического экрана, их взаимное расположение, а также размеры окна наблюдения, находящегося между тиглем и экраном. Кроме того, по всей видимости, важными являются параметры и расположение индуктора, используемого для нагрева, так как металлический экран, находящийся в поле индуктора так же является нагревателем. Поскольку, для оценки влияния каждого фактора требуется отдельный ростовой эксперимент, недостатками методики оказываются большие временные затраты, направленные на поиск оптимальных технологических режимов, а так же необходимость использования большого объема материалов из драгметаллов.

Фронт кристаллизации совпадает с изотермической поверхностью в расплаве, образованной температурой кристаллизации вещества или, вообще говоря, по форме приближен к ней. Вид этой поверхности определяется как радиальным, так и осевым градиентами температуры вблизи поверхности расплава. Последний в большой степени зависит от конструктивных особенностей конкретной ростовой системы. При выращивании оптически прозрачных кристаллов, имеющих высокую температуру плавления (1000 °С и выше), ситуация осложняется тем, что основным механизмом теплопередачи оказывается тепловое излучение, а кристалл ведет себя как световод, отводя тепло от расплава в более холодную верхнюю часть системы, существенно выгибая вниз часть изотермы, находящейся под ним. В работах различных авторов, в результате экспериментов и численного моделирования [54, 55], показана прямая зависимость степени выпуклости фронта кристаллизации в сторону расплава от величины светопропускания кристалла в спектральной области теплового излучения наиболее нагретых деталей системы (поверхность расплава и тигля).

Таким образом, для достижения наилучших тепловых условий роста требуется обеспечить максимально возможный осевой градиент температуры в расплаве и минимальный над ним, что является нетривиальной и компромиссной задачей, поскольку в единой тепловой системе трудно исключить взаимовлияние отдельных её компонентов. Сказанное подтверждают эксперименты, демонстрируя, что большие градиенты в над расплавной зоне, типичные для традиционного метода Чохральского, равно как и чрезмерный перегрев верхней части теплового узла, приводящий, по-видимому, к снижению градиента в расплаве, формируют выпуклый фронт кристаллизации. Дополнительный верхний нагреватель в данном случае играет роли как компенсатора излучательных тепловых потерь, идущих через кристалл, так и паразитного источника тепла, подогревающего поверхность расплава. Однако, такое его воздействие, казалось бы, состоящее из взаимоисключающих факторов, носит нелинейный характер, что подтверждается снижением средней мощности, подводимой к индуктору автоматической системой поддержания постоянного диаметра кристалла, с ростом мощности, нарастающим шагом. Это обстоятельство оправдывает использование подобного устройства для оптимизации тепловых условий выращивания оптически прозрачных монокристаллов [56].

Исходные реактивы SrCO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Nd_2O_3 (99,9%), $(\text{W};\text{Mo})\text{O}_3$ (99,5%), подвергались предварительной сушке при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов, затем взвешивались в стехиометрическом соотношении и перемалывались в шаровой мельнице 24 часа. Ат. 1,5% WO_3 добавлялся в шихту сверх стехиометрии для компенсации испарения оксида вольфрама [53, 57]. Затем гомогенизированная смесь синтезировалась в платиновом тигле при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в печи сопротивления в течение 6 часов. Такой режим синтеза позволяет получить шихту вольфрамата стронция, не содержащую фаз исходных реагентов [57]. Процесс выращивания монокристаллов производился в воздушной атмосфере.

Особенностью легирования монокристаллов вольфраматов и молибдатов стронция ионами неодима, является то, что активаторные ионы при внедрении в кристаллическую решётку, в основном, замещают позиции двухвалентных катионов [58-60]. В связи с различной валентностью активаторных ионов 3+ и замещаемых катионов 2+, для устранения зарядовых дефектов совместно с активатором вводились примеси, компенсирующие заряд. В качестве такой примеси, компенсирующей избыточный заряд, использовались пентавалентные ионы ниобия или тантала, замещающие шестивалентные ионы вольфрама или молибдена по схеме:



Кристаллы вольфрама стронция, активированные неодимом, выращивались модифицированным методом Чохральского из платинного тигля в воздушной атмосфере. Скорость вытягивания составляла 3 мм/ч, скорость вращения штока – 40 об./мин. Выращивание производилось на затравки, вырезанные из номинально чистых кристаллов в направлении [100]. По окончании процедуры роста, производился отрыв кристалла от расплава, отжиг в течение 2 часов и охлаждение до комнатной температуры со скоростью 150 °С/час. Полученные монокристаллы SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1%, SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1.5%, SrWO₄: NdNbO₄ ат. 2%, SrWO₄: NdTaO₄ ат. 2%, SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% + WO₃ ат. 1,5% и SrMoO₄: NdNbO₄ ат. 1% линейные размеры которых составляли: длина от 50 до 70 мм, диаметр 22 мм были высокого оптического качества, без видимых включений и механических дефектов, за исключением кристалла SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% + WO₃ ат. 1,5%, который был мутным. Для измерений спектров поглощения из цилиндрической части полученных кристаллов изготавливались плоскопараллельные пластины, толщиной 3 мм, с полированными поверхностями, ориентированные параллельно плоскости [100] [57].



Рисунок 1.11 – Фотографии оптических монокристаллов SrWO₄: Nd³⁺, SrMoO₄: Nd³⁺, выращенных модифицированным методом Чохральского [56].

Ряд прозрачных кристаллов хорошего качества вольфрамата свинца со структурой шеелита, активированные эрбием, были выращены методом Бриджмена [61] и имели форму цилиндров, размерами $\varnothing 20 \times 100$ мм. Исходные материалы были порошки PbO (99,999%) и WO₃ (99,999%) приготовленные в стехиометрическом соотношении. Эрбий был введен в смесь в виде Er₂O₃. Структура шеелитов позволяет перераспределяться примесным ионам по кристаллографически неэквивалентным позициям (стехиометрическое уравнение шихты – расплава: PbO + WO₃ + Er_xO_{1,5x}; растущего кристалла: Pb_{1-x}Er_xWO₄), что приводит к отличиям состава растущего кристалла от стехиометрического. Величина коэффициента распределения активаторной примеси зависит от исходной концентрации эрбия. Уравнения состава растущих кристаллов имеют вид: Pb_{0,9969}Er_{0,0031}WO₄, Pb_{0,9963}Er_{0,0037}WO₄ и Pb_{0,9955}Er_{0,0045}WO₄ соответственно. Отжиг проводился в атмосфере воздуха при температуре 1040 °C в течение 8 ч.

По два образца размером $\varnothing 20 \times 2,5$ мм с двумя отполированными плоскостями, параллельными осям a и c , были вырезаны из каждого выращенного кристалла [61].

1.5. Выводы

Анализ работ, посвящённых изучению оптических свойств и структурных параметров монокристаллов вольфраматов и молибдатов двухвалентных металлов со структурой шеелита, показал:

1. Научный интерес к соединениям данного класса объясняется возможностью введения ионов – активаторов в состав кристаллической решётки, которые замещают двухвалентные катионы. Обладая большой изоморфной ёмкостью при активации редкоземельными ионами и возможностью изменять параметры кристаллической решетки в широких пределах без изменения типа кристаллической структуры, вольфраматы и молибдаты допускают введение высоких (до 100%) концентраций различных активаторных примесей. Указанные особенности исследуемых кристаллов позволяют их использовать в качестве источника лазерного излучения в оптическом и ИК диапазонах.

2. Отсутствуют научно-обоснованные данные рядов состав-структура-свойство для монокристаллов вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита. Использование традиционных методов выращивания кристаллов данного класса не позволяют получить кристаллические слитки крупных размеров и высокого оптического качества. Поэтому введение в ростовую систему дополнительного нагревателя [56], уменьшающего градиент тепла вдоль кристалла, способствует выращиванию кристаллов большого размера и высокого оптического качества, которые исследовались в данной работе.

3. Отсутствуют данные комплексных исследований оптических монокристаллов шеелитов с помощью методов пересекающихся сфер и полиэдров Вороного-Дирихле.

Глава 2. Методики расчёта параметров интенсивности электронных переходов и люминесцентных характеристик активированных оптических монокристаллов со структурой шеелита

2.1. Механизм электронных переходов в редкоземельных ионах, находящихся в кристаллическом поле

В кристаллах, используемых в качестве активных лазерных сред, редкоземельные ионы обычно находятся в трехвалентном состоянии R^{3+} , оптические свойства которых обусловлены электронами незаполненной $4f$ -оболочки. Структура электронной "сердцевинки" иона R^{3+} совпадает со структурой электронных оболочек атома ксенона. Схема классификации энергетических уровней трехвалентных редкоземельных ионов в свободном состоянии представлена на рисунке 2.1 [46].

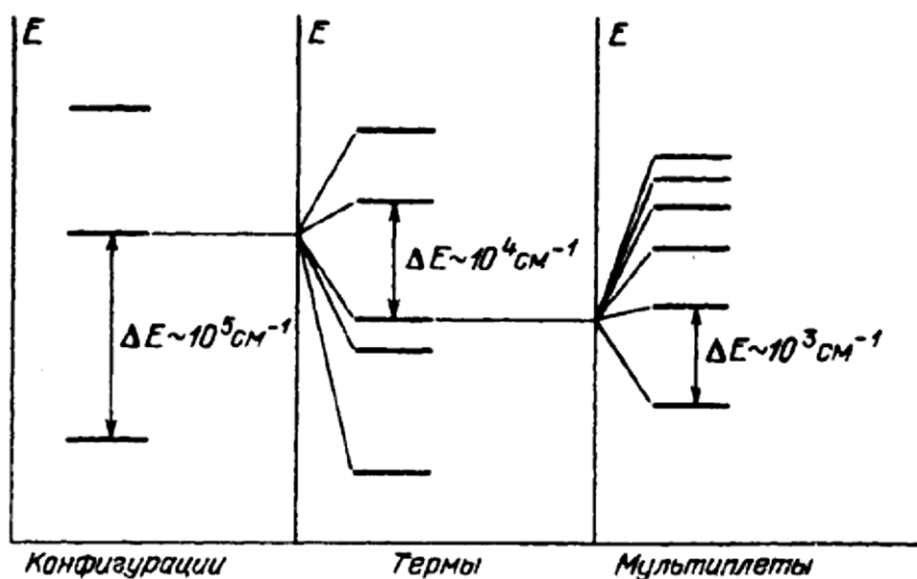


Рисунок 2.1 – Схема расщепления энергетических уровней свободных редкоземельных ионов [46].

Среди кристаллов особенно важными в практическом отношении являются соединения, способные включать в свой состав химические элементы f -типа с незаполненными электронными f -оболочками. Электронная структура таких

соединений, содержащих ионы с незаполненными f -оболочками, прямо связана со структурой изолированных ионов. Эта специфическая особенность кристаллов с f -ионами, как и дискретность их оптических спектров, делают эти кристаллы весьма удобными «модельными» объектами для спектроскопического изучения многих общих вопросов физики твёрдого тела. Среди них – теория кристаллического поля, электронно-колебательное взаимодействие примесных центров с кристаллической решёткой кристаллов, миграция энергии электронного возбуждения, кооперативные процессы [1], [62-64]. Идея f -иона как «спектроскопического зонда» весьма плодотворна при исследовании общих кристаллохимических свойств примесных систем. Поэтому уже больше полувека происходит непрерывное расширение фронта исследований физических свойств редкоземельных ионов и их соединений. Так же отчасти это объясняется техническими применениями редкоземельных материалов.

Энергетический уровень, соответствующий $4f^N$ -конфигурации, в общем случае очень сильно вырожден. Из набора одноэлектронных волновых функций $4f^N$ -электронов вида, где фиксированы только квантовые числа $n = 4$ и $l = 3$, квантовые числа m и m_s принимают все допустимые значения.

Важнейшими характеристиками оптических спектров активированных материалов является интенсивность и количество спектральных линий. Вообще говоря, спектр поглощения – это распределение интенсивности поглощения излучения по длинам волн. Обычно спектр выражают в безразмерных (относительных) единицах. Это имеет место, если интересуется форма спектра или относительные интенсивности линий, а не энергетические параметры. Интенсивности линий в спектрах испускания связаны с величиной энергии, испускаемой возбужденными оптическими центрами и с вероятностями переходов электронных переходов между энергетическими уровнями, в то время как в спектрах поглощения величина интенсивности поглощения пропорциональна коэффициентами поглощения исследуемого вещества.

Сила линии и коэффициенты Эйнштейна пропорциональны квадрату модуля матричного элемента электрического дипольного момента $\vec{D}(\vec{r})$ [39]:

$$|\int \Psi_i^*(\vec{r}) \vec{D}(\vec{r}) \Psi_f(\vec{r}) d\vec{r}|^2 \quad (2.1)$$

Здесь вектор \vec{r} обозначает координаты электронов на незаполненной внешней оболочке; Ψ_i^* и Ψ_f – многоэлектронные волновые функции начального и конечного состояний электронного перехода.

Требования, которым должны удовлетворять волновые функции начального и конечного состояний системы, для того чтобы матричный элемент дипольного перехода и, соответственно, интеграл (2.1) не обращались в ноль, называются правилами отбора для дипольного излучения. Если Ψ_i^* и Ψ_f волновые функции, описывающие состояние частицы, находящейся в центрально-симметричном поле, при этом правила отбора для орбитального l и магнитного m квантовых чисел имеют вид [65, 66]:

$$\Delta m = 0, \pm 1; \Delta l = \pm 1 \quad (2.2)$$

Правила отбора (2.2), выражают закон сохранения момента количества движения. То обстоятельство, что орбитальный момент электрона может измениться на единицу при переходе между соответствующими уровнями, показывает, что при дипольном переходе излучаемый фотон уносит с собой момент количества движения, равный единице. В случае квадрупольного перехода орбитальный момент электрона l изменяется на $\Delta l = \pm 2$, поэтому фотоны, образованные соответствующими квадрупольными переходами, обладают моментом равным двум.

При формулировании правил отбора (2.2) не учитывалось спиновое состояние электрона, то есть предполагалось, что спин электрона не связан с орбитальным движением. Однако если спин-орбитальным взаимодействием пренебрегать нельзя, как это имеет место у тяжёлых атомов, тогда условия (2.2) дополняются соотношением $\Delta s = 0$, которое выражает закон сохранения спина при электронном переходе. Поэтому правила отбора, учитывая, что при электродипольном переходе излучение уносит момент $l = 1$, принимают вид:

$$\Delta j = 0; \pm 1 \quad (2.3)$$

Последнее выражение допускает переходы $0 \rightarrow 0$, так как полный момент не связан непосредственно с чётностью состояния. Поэтому при анализе спектров легированных образцов необходимо учитывать правило отбора, которое появляется при рассмотрении квантового числа – «чётность».

Пусть квантовая система инвариантна относительно операции инверсии $\vec{r}' = -\vec{r}$, тогда состояния системы можно классифицировать два класса по чётности [39]:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Чётные, если} \\ \text{Нечётные, если} \end{array} \left| \begin{array}{l} \Psi^+(-\vec{r}) = \Psi^+(\vec{r}) \\ \Psi^-(-\vec{r}) = -\Psi^-(\vec{r}) \end{array} \right. \right)$$

Например, чётностью обладаю волновые функции примесного иона, расположенного в кристаллическом поле кубической или октаэдрической симметрии. Волновые функции ионов, расположенных в поле тетраэдрической симметрии, чётностью не обладают.

Чётность конфигурации электронов определяется следующим образом: $(-1)^{kl}$, где l – одноэлектронное азимутальное квантовое число, k – количество одинаковых электронов. Например, для d -электронов $l = 2$, все конфигурации чётные, для f -электронов чётность конфигурации совпадает с чётностью числа электронов на f -оболочке.

Использование чётности волновой функций при формулировании правил отбора базируется на следующей теореме: «интеграл по всему объёму от нечётной волновой функции тождественно равен нулю». Так как все волновые функции электронов одной конфигурации обладают одной и той же чётностью, а оператор дипольного момента является нечётным, то в случае электронного внутриконфигурационного перехода между состояниями, подынтегральная функция в (2.1) является нечётной функцией и, следовательно, интеграл (2.1) равен нулю. Значит, оптические электродипольные и магнитодипольные переходы между состояниями одной электронной конфигурации запрещены. Однако, электронные переходы в пределах одной конфигурации в примесных ионах наблюдаются [65, 66].

Анализ экспериментальных данных интенсивностей электронных переходов в редкоземельных ионах, находящихся в кристаллическом поле, показал существование трёх возможных механизмов электронных переходов между энергетическими уровнями: электродипольного, магнитодипольного и квадрупольного. Ван Флеком показал [67], что запреты, накладываемые правилами отбора, могут сниматься за счет нецентросимметричного взаимодействия редкоземельного иона с окружающим кристаллическим полем, тем самым вызывая перемешивание электронных волновых функций противоположной четности [39].

Величиной, характеризующей интенсивность полос поглощения электромагнитного излучения, является сила осциллятора. Для обычных электродипольных переходов сила осциллятора определяется из экспериментально измеренного спектра, путём вычисления площади под контуром кривой для каждой полосы поглощения. Сила осциллятора вычисляется из следующего соотношению [39]:

$$f_{ed} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \frac{1}{N} \int k(\nu) d\nu, \quad (2.4)$$

где N – число оптических центров в единице объёма, n – показатель преломления, m и e – масса и заряд электрона соответственно, $\int k(\lambda) d\lambda$ – интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра поглощения, который рассчитывается следующим образом [41]:

$$\Gamma = \frac{\int k(\lambda) d\lambda}{L \cdot l_{ge}} = 2,303 \times D/L, \quad (2.5)$$

где обозначения физических величин соответствуют введённым в формуле 1.15.

Частотный коэффициент Эйнштейна $a(\nu)$ связан с интегральным коэффициентом, называемым скоростью перехода, следующим образом [39]:

$$A = \int a(\nu) d\nu \quad (2.3)$$

Дифференциальный коэффициент Эйнштейна для самопроизвольного излучения и сечение поглощения для двухуровневой схемы связаны следующим образом [39]:

$$a(\nu) = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{g}{g^*} \nu^2 \sigma(\nu) \quad (2.4)$$

Здесь g и g^* кратности вырождения нижнего и верхнего энергетических уровней соответственно. Интегрируя по частоте (2.4) имеем:

$$A = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{g}{g^*} \int \nu^2 \sigma(\nu) d\nu \quad (2.5)$$

Тогда вероятность перехода между уровнями с соответствующими квантовыми числами S, L, J и S', L', J' вычисляется следующим образом [39]:

$$A(S, L, J \rightarrow S', L', J') = 8\pi \nu^2 n^2 c \frac{(2J'+1)}{(2J+1)} \int \sigma(\nu) d\nu \quad (2.6)$$

Для описания полос люминесценции используются в качестве интегральной характеристики интенсивности коэффициент Эйнштейна A (скорость перехода) и обратная величина - радиационное время $\tau_R = A^{-1}$.

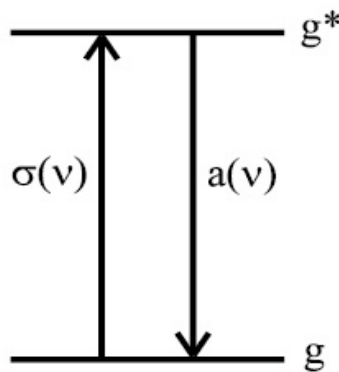


Рисунок 2.2 – Схема связи поглощения и испускания электромагнитного излучения между двумя вырожденными уровнями [39].

Радиационное время жизни $\tau_R = A^{-1}$, и соответственно, коэффициент Эйнштейна A , можно вычислить, измерив, площадь под контуром кривой спектра поглощения. Это выражение связывает экспериментальные результаты совершенно различных измерений – кинетики люминесценции и спектра поглощения.

Процесс поглощения и спуска электромагнитного излучения в легированных материалах охватывает некоторую ограниченную область, которая кроме самого примесного иона включает ближайшие атомы, составляющие его окружение – лиганды. Таким образом, в активированных средах процессы

поглощения и испускания фотонов осуществляется локализованными оптически активными центрами.

Расщепление атомных энергетических уровней и интенсивности спектральных полос активаторных центров, определяющие диапазон усиления лазера, зависят как от природы самого примесного иона, так и от интенсивности и симметрии кристаллического поля. И прежде всего, важна относительная величина этих двух типов взаимодействий.

2.2. Метод расчёта значений сил линий и параметров интенсивности примесных ионов в кристаллах со структурой шеелита

Для вычисления сил линий, на основе экспериментальных данных, обычно используются поляризованные спектры поглощения. В случае π -поляризации свет поляризован параллельно оптической оси, в случае σ -поляризации – перпендикулярно [68], то измеренная сила линии будет определяться следующей формулой:

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \lambda e^2 N_0} \left(\frac{1}{3} \cdot \frac{9n_\pi}{(n_\pi^2+2)^2} \int D_\pi(\lambda) d\lambda + \frac{2}{3} \cdot \frac{9n_\sigma}{(n_\sigma^2+2)^2} \int D_\sigma(\lambda) d\lambda \right) \quad (2.7)$$

где введены соответствующие обозначения, как и в формуле (1.14), $\int D_\pi(\lambda) d\lambda$ и $\int D_\sigma(\lambda) d\lambda$ интегральные коэффициенты поглощения для каждой линии спектра поглощения соответственно в π и σ -поляризации света относительно оптической оси кристалла.

Соответствующие теоретические величины, характеризующие излучение или поглощение света в результате электрических и магнитных дипольных переходов между уровнями энергии E и E' , согласно теории Джадда-Офельта [33, 34], называемые соответственно силами линий электродипольных и магнитодипольных переходов, рассчитывались по формулам (1.7) и (1.9).

Для вычисления самих параметров Джадда-Офельта Ω_i необходимо приравнять правые части выражений (2.7) и (1.7), (2.7) и (1.9) и решить

полученную переопределенную систему уравнений (например, методом наименьших квадратов [69]).

Силы линий можно записать в следующей матричной форме:

$$S_j^{calc} = \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i \quad (2.8)$$

где U_{ij} – компоненты матрицы квадратов матричных элементов $U^{(2)}$, $U^{(4)}$, $U^{(6)}$ размером $N \times 3$, Ω_i – компоненты матрицы 1×3 параметров Джадда-Офельта. N представляет собой количество переходов, наблюдаемых в спектре поглощения. Так как количество параметров всего три, то N должно быть больше трех. Далее составляем суммы вида:

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^N (S_j^{meas} - \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i)^2 \quad (2.9)$$

Затем ищем минимум, взяв производные по параметрам Ω_i и приравнявая их нулю.

Получаем систему из трех уравнений с тремя неизвестными:

$$\frac{\partial \sigma^2}{\partial \Omega_2} = -2 \sum_{j=1}^N [U_{j1} (S_j^{meas} - \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i)] = 0 \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial \sigma^2}{\partial \Omega_4} = -2 \sum_{j=1}^N [U_{j2} (S_j^{meas} - \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i)] = 0 \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \sigma^2}{\partial \Omega_6} = -2 \sum_{j=1}^N [U_{j3} (S_j^{meas} - \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i)] = 0 \quad (2.12)$$

Решив данную систему, получаем значения всех трех параметров Ω_i . Для оценки точности проведенных вычислений используют суммарную величину среднеквадратичного отклонения для всех сил линий, которая определяется следующим образом:

$$RMS \Delta S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (S_{meas} - S_{calc})^2}{N-3}} \quad (2.13)$$

Выражение для относительной величины среднеквадратичного отклонения имеет следующий вид:

$$RMS \Delta S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{(S_{meas} - S_{calc})^2}{S_{meas}^2}}{N-3}} \quad (2.14)$$

Формула учёта отражений имеет вид:

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln \frac{I}{I_0 \left[1 - \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \right]^2} \quad (2.15)$$

Здесь α – коэффициент поглощения кристалла с учётом отражений на гранях, поглощение и рассеяние света, I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего света, n – абсолютный показатель преломления.

2.3. Метод расчёта люминесцентных параметров активированных кристаллов

Важным спектроскопическим параметром активной среды является пиковое сечение лазерных переходов. Оно определяется следующим образом [20]:

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n^2 c \tau_r \Delta \lambda}, \quad (2.16)$$

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

Связанная с пиковым сечением испускания величина – вероятность спонтанного излучения, является характеристикой квантового перехода между уровнями энергии E_i и E_k . Используя полученные значения параметров Джадда-Офельта, вычислены вероятности спонтанного излучения для переходов между любой парой мультиплетов редкоземельных ионов по следующей формуле [39]:

$$A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle|^2 \quad (2.17)$$

Теоретический расчёт величины $A(J \rightarrow J')$ не требует знания структуры волновых функций штарковских подуровней и изначально проще, чем вычисление отдельных коэффициентов A_{ij} . Вычисленное значение $A(J \rightarrow J')$ может быть использовано для оценки абсолютных величин A_{ij} по измеренному распределению интенсивности спектра люминесценции.

Чем больше вероятность спонтанных переходов, тем меньше среднее время жизни атома в возбужденном состоянии. Вероятность спонтанного излучения и излучательное время жизни τ_r , зависят друг от друга следующим образом [20]:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum n_i A(J \rightarrow J')} \quad (2.18)$$

Суммирование проводится по всем нижележащим уровням J' , на которые возможны излучательные переходы. В обычных условиях за счёт безызлучательных переходов быстро устанавливается тепловое равновесие между начальными состояниями и n_i представляет собой больцмановский фактор, посредством которого τ_r оказывается зависящим от температуры. Однако практическая зависимость от температуры часто оказывается слабой.

Вероятность спонтанного излучения тесно связана с параметром – коэффициентом ветвления люминесценции, который определяет количественное соотношение распределения переходов между каналами излучения и имеет следующий вид [20]:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum n_i A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J') \cdot \tau_r \quad (2.19)$$

Штарковские коэффициенты ветвления люминесценции характеризуют относительную интенсивность соответствующих отдельных линий в спектре люминесценции и при слабой зависимости от температуры выражение (2.18) удовлетворительно описывает межмультиплетные взаимодействия. Поэтому коэффициент ветвления люминесценции является важным параметром, который следует учитывать при создании лазеров, т.к. он характеризует возможность получения вынужденного испускания на любом интересующем переходе.

Не менее важной характеристикой является квантовая эффективность переходов с исследуемого уровня. Она определяется как отношение скорости радиационного распада уровня к сумме скоростей радиационного и нерадиационного распада [20]:

$$\eta = \frac{w_r}{w_r + w_{nr}} \quad (2.20)$$

Учитывая, что $w_r = \frac{1}{\tau_r}$, а $w_r + w_{nr} = \frac{1}{\tau_f}$. Здесь τ_f – время жизни люминесценции, определяемое, соответственно, как время после возбуждения, за которое люминесценция уменьшается в e раз.

Следовательно, формулу для квантовой эффективности можно записать следующим образом [20]:

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_r} \quad (2.21)$$

Для получения значений η и σ_p необходимы комплексные исследования кинетик люминесценций и спектров испускания лазерных переходов.

2.4. Выводы

Теоретическая интерпретация выполненных теоретических и экспериментальных исследований зависимости спектров поглощения и люминесценции активированных кристаллов от состава и типа кристаллической решётки, требует детального изучения различных механизмов излучательных переходов. Результаты теоретического анализа интенсивности межмультиплетных переходов, показывают, что в случае снятия правил запрета внутрикристаллическим полем эта анизотропия может быть весьма значительной, что свидетельствуют о важной роли ближайшего окружения примесного иона, обусловленных совместным действием динамической поляризации решётки и нечётной компоненты статистического кристаллического поля. Используя теорию, разработанную Джаддом-Офельтом, возможно производить расчёты параметров электрических и магнитных дипольных переходов между штарковскими подуровнями редкоземельных ионов без знания явного вида волновых функций электрона в кристаллическом поле. Таким образом, модель Джадда-Офельта многократно упрощает расчёты и позволяет теоретически предсказывать характеристики лазерных сред без экспериментального осуществления лазерной генерации излучения. Поэтому данная теория выбрана в качестве основы для расчётов спектроскопических и лазерных параметров.

Глава 3. Спектрально-люминесцентные характеристики оптических монокристаллов вольфраматов и молибдатов стронция и свинца со структурой шеелита

3.1. Спектры поглощения кристаллов вольфраматов и молибдатов стронция, активированных неодимом

Активированные трёхвалентными ионами Nd^{3+} кристаллы, наряду с некоторыми другими редкоземельными ионами, являются одними из самых широко используемых активных лазерных сред. Схема энергетических уровней и переходов, на которых возможна лазерная генерация в ионе неодима, изображена на рисунке 3.1.

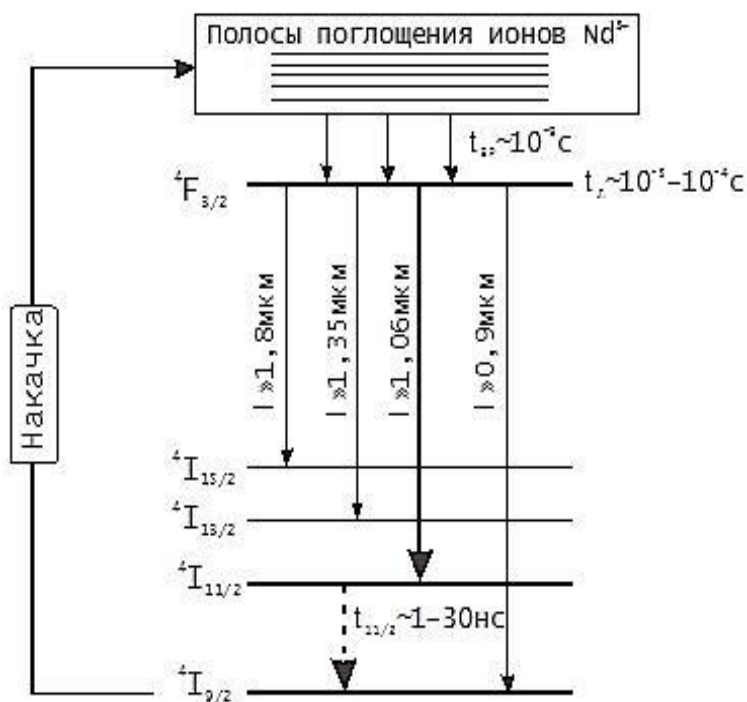


Рисунок 3.1 – Схема энергетических уровней и основных лазерных переходов иона Nd^{3+} [20].

Диапазон перестройки генерации лазерного излучения для неодима довольно высок, начиная от возможности осуществлять генерацию на высокоэнергетическом переходе ${}^2L_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, порождающем электромагнитное излучение с длиной волны порядка 340 нм, до длинноволнового лазерного

перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, сопровождающегося излучением волны длины порядка 1350 нм.

Диапазон изменения длины волны генерации Nd^{3+} практически не зависит от кристаллической матрицы, но значения сечений испускания и сил линий ионов неодима в зависимости от кристаллической матрицы могут отличаться в 2-3 раза. Важно отметить, что значения сечений поглощения Nd^{3+} для некоторых полос в спектре легированных им кристаллах на порядок больше, чем в стёклах, что связано с разницей неоднородного уширения линий. Поэтому выбор конкретной кристаллической матрицы определяется особенностями поставленной задачи.

В области малых концентраций квантовый выход излучения с метастабильного уровня ${}^4F_{3/2}$ неодима близок к единице практически для всех матриц. Тушение люминесценции проявляется только в высококонцентрированных образцах. Тушение вызвано кросс-релаксационным процессом и усиливается миграцией возбуждений между близко лежащими оптическими центрами.

Эффективность излучения иона – активатора и термическая устойчивость излучения зависят от положения редкоземельного иона в кристаллической решётке, электрическое поле которой обуславливает штарковское расщепление энергетических уровней примесных атомов.

Поскольку спектроскопические свойства редкоземельных ионов зависят от типа кристаллической решётки, необходимо определить влияние таких величин как силы кристаллического поля и симметрия окружения оптических центров на оптические свойства и частоту лазерных переходов. Для определения наиболее высокоэффективных лазерных сред необходимо оценить параметры лазерного излучения, такие как пиковое сечение испускания, коэффициент ветвления люминесценции, скорости спонтанных переходов, излучательные времена жизни энергетических уровней. Подобные исследования проводились уже неоднократно [70-76]. Поэтому на основе разработанных методов определения указанных параметров, можно выделить матрицы, удовлетворяющие требованиям высокоэффективных лазерных сред.

Для измерений спектров поглощения из цилиндрической части полученных кристаллов изготавливались плоскопараллельные пластины, толщиной 2,7 мм, с полированными поверхностями, ориентированные параллельно плоскости [100].

Поляризованные спектры поглощения кристаллов вольфраматов стронция регистрировались со спектральным разрешением 1 нм в области 400-950 нм на спектрофотометре ЛОМО СФ–256 УВИ, приведены на рисунках 3.2-3.3. В приложении 1 приведены поляризованные спектры поглощения монокристаллов составов: SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 2%, SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 1% + WO_3 ат. 1,5%, SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 1% и SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 1,5%.

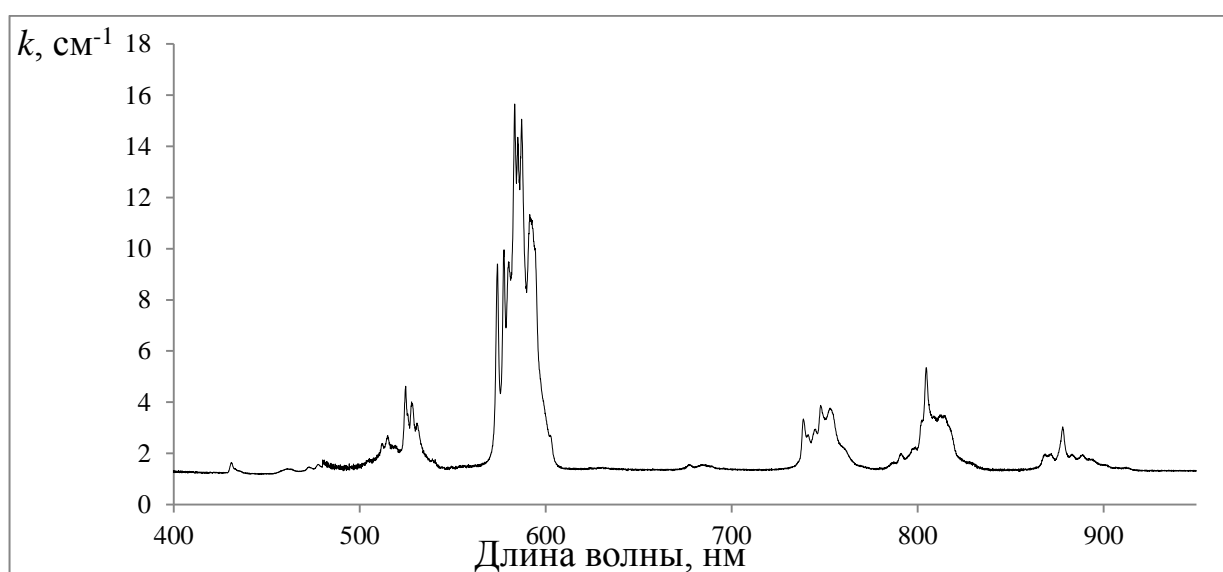


Рисунок 3.2 – Спектр поглощения кристалла SrWO_4 : NdTaO_4 ат. 2% σ -поляризация [77].

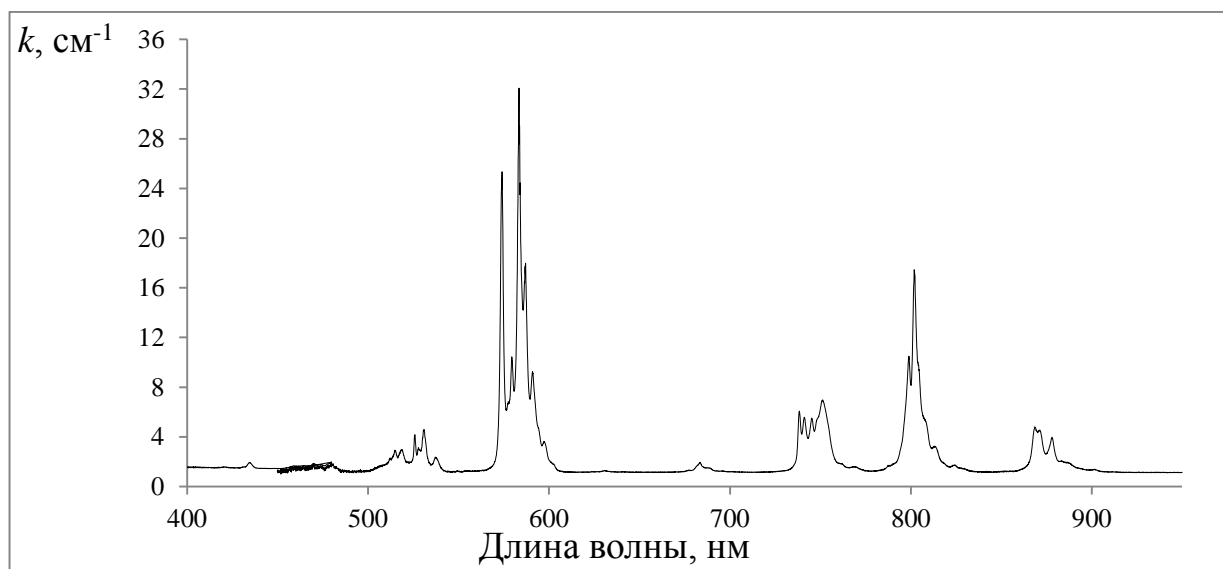


Рисунок 3.3 – Спектр поглощения кристалла SrWO_4 : NdTaO_4 ат. 2%, π -поляризация [77].

Поляризованные спектры поглощения кристаллического образца молибдата стронция регистрировались со спектральным разрешением 1 нм в области 450-950 нм при $T = 300\text{ K}$ на спектрофотометре ЛОМО СФ-256 УВИ приведены на рисунках 3.4-3.5.

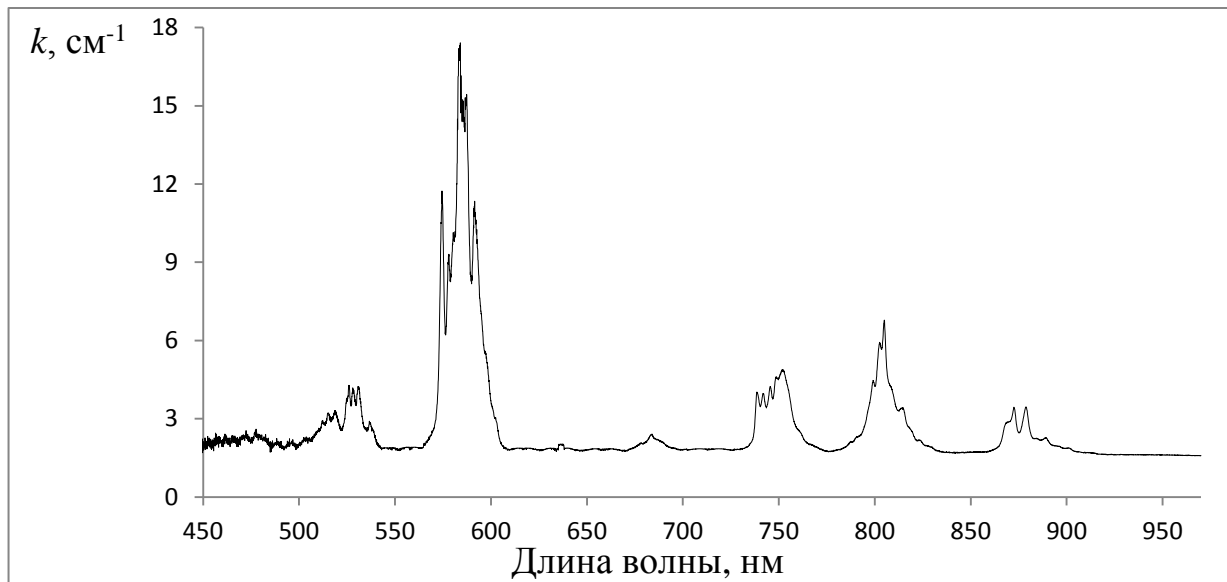


Рисунок 3.4 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%, σ -поляризация [80].

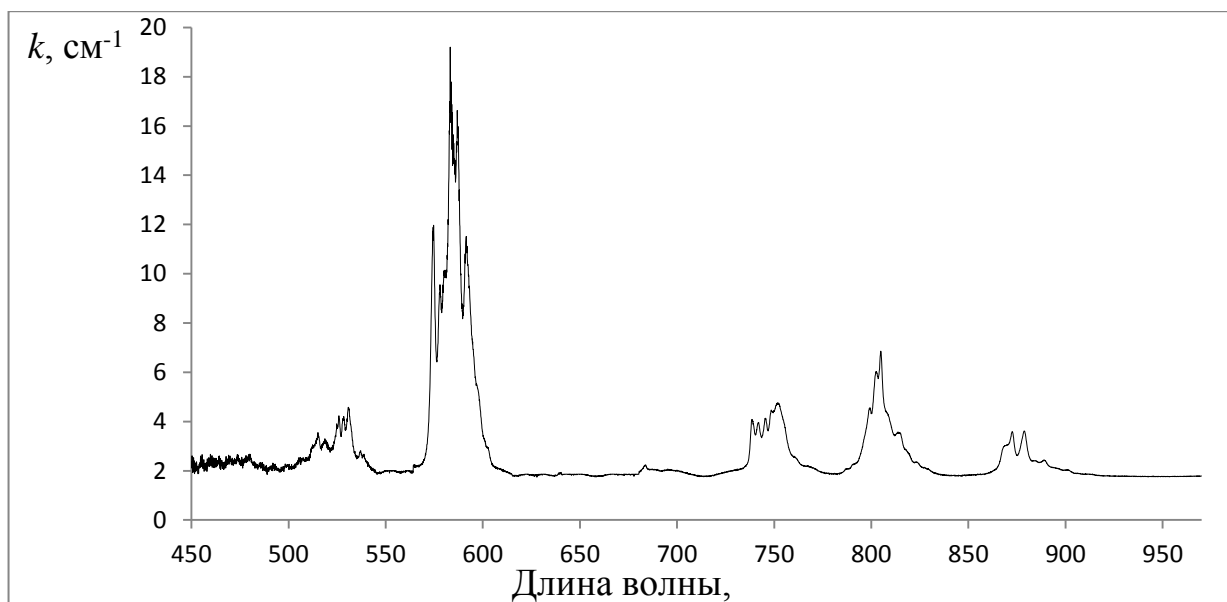


Рисунок 3.5 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%, π -поляризация [80].

Поляризованные спектры поглощения кристаллов вольфраматов стронция состоят из девяти групп линий переходов ионов Nd^{3+} с основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$ на возбуждённые энергетические уровни иона неодима:

${}^2P_{1/2}$; ${}^4G_{11/2}+{}^2D_{3/2}+{}^2G_{9/2}+{}^2K_{15/2}$; ${}^2K_{13/2}+{}^4G_{7/2}+{}^4G_{9/2}$; ${}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}$; ${}^2H_{11/2}$; ${}^4F_{9/2}$; ${}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$; ${}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2}$ с максимумами поглощения вблизи длин волн 431; 478; 525; 583; 633; 682; 748; 805 и 878 нм соответственно. Максимальное значение сечения поглощения Nd^{3+} , в исследуемых кристаллах, приходится на переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}$ на длине волны 583 нм, которое изменяется в пределах от $5,25 \times 10^{-20}$ до $10,92 \times 10^{-20}$ см².

Поляризованные спектры поглощения кристаллов молибдата стронция состоят из восьми групп линий переходов ионов Nd^{3+} с основного состояния ${}^4I_{9/2}$ на возбуждённые энергетические уровни иона неодима: ${}^4G_{11/2}+{}^2D_{3/2}+{}^2G_{9/2}+{}^2K_{15/2}$; ${}^2K_{13/2}+{}^4G_{7/2}+{}^4G_{9/2}$; ${}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}$; ${}^2H_{11/2}$; ${}^4F_{9/2}$; ${}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$; ${}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2}$ с максимумами поглощения вблизи длин волн 478; 525; 583; 633; 682; 748; 805 и 878 нм соответственно.

3.2. Параметры интенсивности электронных переходов в ионах неодима, находящихся в кристаллах вольфрамата и молибдата стронция

В данном разделе исследуются кристаллы, условия роста которых описаны в пункте 1.11, а спектры поглощения приведены на рисунках 3.2-3.11. Значения показателя преломления кристаллов $SrWO_4$ были получены из уравнения Зельмеера [76] (λ в мкм):

$$n_o^2 = 3,4383 + \frac{0,0523}{\lambda^2 + 0,001523} + 0,0049856 \cdot \lambda^2 \quad (3.1)$$

$$n_e^2 = 3,4033 + \frac{0,0526}{\lambda^2 + 0,009456} + 0,0096059 \cdot \lambda^2 \quad (3.2)$$

Колебания вектора D для σ -поляризованного света перпендикулярны главной плоскости сечения, поэтому ему соответствует обыкновенная волна (показатель преломления n_o); колебания вектора D для π -поляризованного света параллельны главной плоскости сечения, поэтому ему соответствует необыкновенная волна (показатель преломления n_e) [68].

Таблица 3.1 – Значения показателя преломления для обыкновенной и необыкновенной волны в кристалле SrWO_4 [77].

Длина волны λ , мкм	n_o	n_e
0,878	1,873	1,865
0,805	1,877	1,868
0,748	1,880	1,871
0,682	1,885	1,876
0,633	1,890	1,880
0,583	1,895	1,886
0,525	1,905	1,895
0,478	1,915	1,904
0,431	1,928	1,917

Если уровни $J \rightarrow J'$ вырождены, в (2.7) следует произвести суммирование по относящимся к ним состояниям. Излучение в общем случае анизотропно за счёт анизотропии, как тензора диэлектрической проницаемости, так и показателя преломления.

Анизотропия тензора диэлектрической проницаемости связана с макроскопической симметрией кристалла, тогда как свойства тензора силы линии определяются симметрией окружения излучательного центра, которая в общем случае ниже макроскопической. При этом имеется несколько групп центров, которые переходят друг в друга в результате преобразований из кристаллического класса. Центры, как правило, равномерно распределены по возможным позициям в элементарных ячейках, но эта равномерность сохраняется для возбуждённых центров, только если условия возбуждения одинаковы для всех групп центров. В этом случае для характеристики полного излучения кристалла нужно усреднить вероятность спонтанного электрического дипольного перехода между соответствующими уровнями редкоземельного иона по всем возможным центрам, в результате чего его симметрия повысится до макроскопической.

При сравнении параметров Джадда-Офельта для поляризованных и неполяризованных спектров поглощения некубических кристаллов [78] следует, что для определения спектроскопических характеристик исследуемых кристаллов необходимо использовать поляризованные спектры. Значения параметров Ω_t для исследованных кристаллов, а также величины сил линий измеренных

$S_{meas}(J \rightarrow J')$ и рассчитанных значений $S_{calc}(J \rightarrow J')$ для электронных межуровневых переходов в ионах Nd^{3+} , полученные в результате описанных выше вычислений, приведены в таблицах 3.4-3.8.

Уравнений Зельмеера для обыкновенного и необыкновенного лучей в кристалле молибдата стронция [79]:

$$n_o^2 = 4,1366 + \frac{76882}{\lambda^2 - 36374} \quad (3.3)$$

$$n_e^2 = 4,1569 + \frac{76356}{\lambda^2 - 46482} \quad (3.4)$$

Таблица 3.2 – Значения показателя преломления для обыкновенной и необыкновенной волны в кристалле $SrMoO_4$ [80].

Длина волны λ , мкм	n_o	n_e
0,878	1,884	1,887
0,805	1,888	1,891
0,748	1,892	1,895
0,682	1,897	1,901
0,633	1,903	1,907
0,583	1,909	1,914
0,525	1,920	1,926
0,478	1,933	1,939

В связи с малой концентрацией примесных ионов неодима в исследуемых кристаллах, различия в значениях показателя преломления чистого и легированного образцов определяются точностью измерения длины волны электромагнитного излучения, в то время как изменение показателя преломления имеет на порядок меньшую величину. Поэтому уравнение Зельмеера для кристалла вольфрамата свинца берётся без уточняющих поправок.

Характер излучения атомных систем определяется матричным элементом соответствующего перехода. Значения матричных элементов определяют амплитуду вероятности перехода квантово-механической системы из одного состояния в другое. Если такой матричный элемент $U^{(t)}$ отличен от нуля, то между состояниями системы возможны переходы, сопровождающиеся дипольным и псевдоквадрольным излучением [81]. Правила отбора, которым должны удовлетворять волновые функции начального и конечного состояний

системы, для того чтобы матричный элемент $U^{(t)}$ сверхчувствительного перехода не обращался в ноль, имеют следующий вид: $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$. Так же, к сверхчувствительным переходам относятся переходы, у которых значения матричных элементов перехода U_2^2 велики по сравнению с U_4^2 и U_6^2 .

Значения квадратов дважды редуцированных матричных элементов единичного тензорного оператора ранга t для Nd^{3+} взяты из [35, 70] и приведены в таблице 3.3. В том случае, когда спектральная линия спектра поглощения является суперпозицией нескольких линий, соответствующих межмультиплетным переходам, то квадраты матричных элементов для соответствующих переходов суммируются [71].

Таблица 3.3 – Значения редуцированных матричных элементов Nd^{3+} [35, 70].

Переход	Длина волны, нм	U^2 , отн. ед.	U^4 , отн. ед.	U^6 , отн. ед.
$^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	809	0,0010	0,2371	0,3972
$^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	803	0,0092	0,0080	0,1155
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	740	0,0010	0,0423	0,4246
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	740	0	0,0027	0,2352
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	682	0,0009	0,0092	0,0417
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	633	0,0001	0,0027	0,0104
$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	581	0,8979	0,4093	0,0359
$^2\text{G}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	581	0,0757	0,1848	0,0314
$^2\text{K}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	533	0,0069	0,0002	0,0312
$^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	526	0,0550	0,1571	0,0553
$^4\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	514	0,0046	0,0609	0,0406
$^2\text{K}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	478	0	0,0052	0,0143
$^2\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	475	0,0010	0,0148	0,0139
$^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	472	0	0,0189	0,0002
$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	466	0	0,0053	0,0080
$^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	434	0	0,0367	0
$^2\text{D}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	421	0	0,0002	0,0021
$^4\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	354	0	0,1959	0,0169
$^4\text{D}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	352	0,0001	0,0567	0,0275
$^2\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	350	0,0049	0,0146	0,0034
$^4\text{D}_{1/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	347	0	0,2584	0
$^2\text{L}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	343	0	0,0248	0,0097
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1851	0	0	0,0288
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1333	0	0	0,2085
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1052	0	0,1136	0,4104
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	881	0	0,2293	0,0548

Значения матричных элементов $U^{(t)}$ между электронными состояниями, характеризуемыми квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') , определены для всех возможных электронных конфигураций редкоземельных химических элементов [35]. Инфракрасные переходы неодима ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ определяется значениями матричных элементов U^4 и U^6 , в то время как оптический переход ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ определяется значениями U^2 и U^4 .

Применяя методику, разработанную Джаддом и Офельтом для сил линий, которые могут быть вычислены с одной стороны из суммы пар произведений квадратов матричных элементов переходов примесного иона $U^{(t)}$, которые слабо зависят от окружения, умноженных на соответствующие им параметры интенсивности Ω_t (формула 2.8). С другой стороны силы линий находятся экспериментально из интегральных спектров поглощения электромагнитного излучения (формула 2.7). Затем составляется система линейных уравнений относительно Ω_t и из условия минимума среднего квадратичного отклонения между измеренными и теоретическими значениями сил линий, находятся значения параметров интенсивности Ω_t (формулы 2.10-2.12). Расчёты проведены с учётом отражений на гранях кристаллических образцов с использованием формулы (2.15).

Таблица 3.4 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле $\text{SrWO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат. 2% [77].

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ_σ	Γ_π	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
${}^4F_{3/2}$	878	16,80	42,39	25,33	1,00	0,94
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	805	49,48	120,80	73,25	3,15	2,81
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	748	35,87	78,51	50,08	2,32	2,62
${}^4F_{9/2}$	682	2,28	1,26	1,94	0,10	0,20
${}^2H_{11/2}$	633	0,44	0,71	0,53	0,03	0,05
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	583	211,18	246,19	222,85	13,04	13,03
${}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$	525	34,45	36,00	34,97	2,25	1,92
${}^4G_{11/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{15/2}$	478	1,72	2,64	2,03	0,14	0,29
${}^2P_{1/2}$	431	1,24	0,98	1,15	0,09	0,13
RMS $\Delta S = 0,63 \times 10^{-20}$ см ²						

Таблица 3.5 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 2% [77].

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ_{σ}	Γ_{π}	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
⁴ F _{3/2}	878	23,39	52,64	33,14	1,23	1,20
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	805	58,08	139,52	85,23	3,44	3,24
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	748	43,74	95,60	61,03	2,65	2,85
⁴ F _{9/2}	682	2,23	6,70	3,72	0,18	0,22
² H _{11/2}	633	0,76	1,03	0,85	0,04	0,05
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583	265,61	299,58	276,93	15,21	15,22
² K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525	40,77	47,93	43,16	2,61	2,29
⁴ G _{11/2} + ² D _{3/2} + ² G _{9/2} + ² K _{15/2}	478	5,44	3,54	4,81	0,32	0,34
² P _{1/2}	431	0,69	0,38	0,46	0,04	0,17
RMS $\Delta S = 1,13 \times 10^{-20}$ см ²						

Таблица 3.6 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1,5% [77].

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ_{σ}	Γ_{π}	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
⁴ F _{3/2}	878	28,85	29,40	29,03	1,46	1,29
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	805	55,78	74,72	62,09	3,46	3,53
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	747	40,47	73,07	51,34	3,12	3,19
⁴ F _{9/2}	682	2,93	5,96	3,94	0,26	0,24
² H _{11/2}	633	0,62	0,46	0,57	0,05	0,06
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	584	187,17	188,58	187,64	13,62	13,61
² K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525	32,50	38,04	34,35	2,88	2,29
⁴ G _{11/2} + ² D _{3/2} + ² G _{9/2} + ² K _{15/2}	478	4,85	7,57	5,76	0,57	0,38
² P _{1/2}	431	1,27	1,16	1,23	0,13	0,16
RMS $\Delta S = 0,25 \times 10^{-20}$ см ²						

Таблица 3.7 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% [77].

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ_{σ}	Γ_{π}	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
⁴ F _{3/2}	878	9,77	28,59	16,04	1,19	1,27
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	805	30,73	79,51	46,99	3,78	3,52
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	748	25,83	50,38	34,01	2,94	3,16
⁴ F _{9/2}	682	1,35	1,60	1,43	0,14	0,24
² H _{11/2}	633	0,34	0,36	0,35	0,03	0,06
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583	139,38	166,21	148,32	16,20	16,21
² K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525	22,80	24,39	23,33	2,81	2,45
⁴ G _{11/2} + ² D _{3/2} + ² G _{9/2} + ² K _{15/2}	478	1,09	1,20	1,13	0,14	0,37
² P _{1/2}	431	0,54	0,76	0,61	0,09	0,17
RMS $\Delta S = 0,80 \times 10^{-20}$ см ²						

Таблица 3.8 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% + WO₃ ат. 1,5% [77].

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ_{σ}	Γ_{π}	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
⁴ F _{3/2}	878	9,90	23,69	14,50	1,07	0,98
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	805	25,84	60,32	37,33	3,00	2,79
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	747	19,80	42,46	27,35	2,36	2,53
⁴ F _{9/2}	682	0,62	2,46	1,23	0,12	0,19
² H _{11/2}	633	0,29	0,30	0,29	0,03	0,05
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	584	118,69	134,23	123,87	13,51	13,50
² K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525	17,24	17,80	17,43	2,10	1,97
⁴ G _{11/2} + ² D _{3/2} + ² G _{9/2} + ² K _{15/2}	478	0,98	3,89	1,95	0,26	0,29
² P _{1/2}	431	0,28	0,84	0,47	0,07	0,13
RMS $\Delta S = 0,51 \times 10^{-20}$ см ²						

Таблица 3.9 – Параметры интенсивности Джадда-Офельта и спектроскопического качества Nd³⁺ в кристаллах SrWO₄ со структурой шеелита при различных активирующих составах с учётом отражений на гранях образцов [77].

Кристалл	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
SrWO ₄ : NdTaO ₄ ат. 2%	11,17	3,21	3,72	0,86
SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 2%	12,71	4,28	4,01	1,07
SrWO ₄ : NdNbO ат. 1,5%	13,17	4,55	4,50	1,01
SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 1%	13,58	4,47	4,46	1,00
SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 1% + WO ₃ ат. 1,5%	11,54	3,41	3,59	0,95

Таблица 3.10 – Параметры интенсивности Джадда-Офельта и спектроскопического качества Nd³⁺ в кристаллах SrWO₄ со структурой шеелита при различных активирующих составах без учёта отражений на гранях образцов [77].

Кристалл	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
SrWO ₄ : NdTaO ₄ ат. 2%	11,35	3,57	3,86	0,96
SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 2%	12,57	5,18	4,35	1,19
SrWO ₄ : NdNbO ат. 1,5%	13,36	4,97	5,03	0,99
SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 1%	13,69	4,90	4,72	1,04
SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 1% + WO ₃ ат. 1,5%	11,92	3,71	4,13	0,90

Анализируя данные из таблиц 3.9-3.10 можно выделить, что наибольшие значения параметр Джадда-Офельта Ω_2 ионов Nd^{3+} наблюдается у кристаллов $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% и $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2%, равные 13,58 и 12,71, а параметр Ω_6 принимает значения 4,46 и 4,01 соответственно. Параметр интенсивности Ω_4 в кристаллах $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% и $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2% достигает значений 4,47 и 4,28 соответственно. Сравнивая значения параметра интенсивности Ω_2 и параметра спектроскопического качества X , которые характерны для ионов неодима в кристаллах $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2% и $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2% видно, что соактивация танталом уменьшает значение параметра Ω_2 ионов неодима приблизительно на 12%, в то время как параметр X уменьшается на 19%. Таким образом, использование тантала Та в качестве соактиваторной примеси, компенсирующей избыточный электрический заряд, образующийся при легировании монокристаллов SrWO_4 трёхвалентными ионами неодима Nd^{3+} , не оказывает сильного негативного влияния на параметры интенсивности ионов неодима в данных кристаллических матрицах.

В работах [72] и [82-84] показано, что относительно высокое значение параметра спектроскопического качества $X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$, который является уникальной характеристикой ионов Nd^{3+} , указывает на потенциал использования материала в качестве высокоэффективной лазерной среды. В исследуемых образцах параметр X имеет минимальное значение в кристалле состава $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2%, равное 0,86 и максимальное – 1,07 в кристалле $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2%.

При сравнении значения параметра спектроскопического качества ионов неодима в исследованных кристаллах, с другими, например, с активированными кристаллами ряда гранатов: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3(\text{GaSc})_5\text{O}_{12}$, где параметр X ионов Nd^{3+} принимает значения 0,54 [82], 0,88 [85] и 0,72 [86] соответственно, с кристаллами группы фторидов: $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-LuF}_3$, в которых X принимает значения: 0,51 и 0,54 [82], со значениями этого параметра, например в $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2%, где $X = 1,07$, видно, что значение параметра X исследованного в данной работе кристалла превосходит в 2 раза аналогичное значения этого

параметра Nd^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ и фторидов BaF_2-CeF_3 и BaF_2-LuF_3 . В то время как в $Gd_3Ga_5O_{12}$ значение X сравнимо со значениями этого параметра в кристалле $SrWO_4:NdNbO_4$ ат. 2%. Следовательно, исследуемые кристаллы, активированные ионами неодима, являются перспективными активными средами.

Высокие значения сил линий сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов, возможно связано с наличием низкосимметричных оптических центров редкоземельных ионов. Значит, точечная симметрия окружения позиции, которую занимают редкоземельные ионы в кристаллах вольфрамов со структурой шеелита, при замещении атомов двухвалентного металла, в некоторых случаях редуцирует ниже S_4 . Иными словами, параметры Джадда-Офельта тесно связаны с особенностями окружения иона редкоземельного металла в кристалле [87, 88], поэтому подобные исследования позволяют получить новую информацию о связи спектроскопических свойств редкоземельных ионов и структурных особенностей кристаллических сред. Подобное понижение симметрии окружения примесных редкоземельных ионов обнаружено и, например, в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната [89], а так же в кристаллах двойных вольфрамов [88].

Изменения параметров интенсивности Ω_t редкоземельного иона объясняется тем, что причинами чувствительности его отдельных переходов являются особенности локального окружения и, соответственно, тип точечной симметрии окружения примесного иона в кристаллической матрице. Из результатов настоящей работы в ходе исследования спектроскопических характеристик ионов Nd^{3+} в кристаллах вольфрамов стронция видно, что Ω_2 имеет большее значение, чем в кристаллах гранатов [82, 85, 86], которое можно объяснить высокой степенью асимметрии кристаллического поля, окружающего редкоземельный ион. Результаты исследования согласуются с тем, что сверхчувствительные переходы иона Nd^{3+} в кристаллической матрице являются сильно зависящими от регулярной структуры кристаллической решётки и от симметрии окружения примесного иона.

Далее исследовался кристалл молибдата стронция SrMoO_4 , активированный NdNbO_4 , спектры поглощения которого приведены на рисунках 3.4-3.5. Концентрация примесных ионов неодима в кристалле составляла 1% от атомов стронция. Численное значение равно $1,14 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Силы линий, параметры интенсивности Джадда-Офельта, а так же суммарное среднеквадратичное отклонение для сил линий вычислены с использованием формул 2.7-2.14. В расчёте значений параметров интенсивности ионов неодима так же учтено уменьшение интенсивности света при отражении на гранях монокристаллического образца. Расчёт произведён по формуле 2.15.

Таблица 3.11 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы осцилляторов в кристалле SrMoO_4 : NdNbO_4 ат. 1% [80].

Возбужденное состояние	λ , нм	Γ_σ	Γ_π	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см^2	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см^2
$^4F_{3/2}$	878	18,56	27,86	24,76	1,25	0,99
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	805	42,78	65,65	58,03	3,19	3,09
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	748	29,43	52,41	44,75	2,74	2,93
$^4F_{9/2}$	682	1,87	2,59	2,35	0,15	0,22
$^2H_{11/2}$	633	0,43	0,47	0,46	0,03	0,05
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	583	187,56	216,25	206,69	14,10	14,22
$^4G_{9/2} + ^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$	525	33,67	37,36	36,13	2,68	2,07
$^4G_{11/2} + ^2D_{3/2} + ^2G_{9/2} + ^2K_{15/2}$	478	3,85	5,49	4,94	0,43	0,31
RMS $\Delta S = 0,42 \times 10^{-20} \text{ см}^2$						

Таблица 3.12 – Параметры Джадда-Офельта ионов Nd^{3+} ат. 1%, находящихся в различных кристаллах со структурой шеелита.

Кристалл	$\Omega_2 \times 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_4 \times 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_6 \times 10^{-20} \text{ см}^2$	X	Работа
CaMoO_4	14,65	4,63	3,87	1,20	[90]
SrMoO_4	14,03	4,36	4,05	1,08	[80]
SrWO_4	13,58	4,47	4,46	1,00	[77]
PbWO_4	11,29	2,18	5,11	0,43	[91]

Химические элементы Mo^{6+} и W^{6+} относятся к шестой группе периодической системы, обладают близкими ионными радиусами (0,41 и 0,44 Å соответственно [92]), однако, физические и химические свойства соединений молибдена и вольфрама имеют свои отличительные особенности. Молибдаты, при сравнении с вольфраматами, обладают более низкими температурами плавления

(таблица 1.1), подвержены более лёгкому растворению. Меньшая электронная экранировка ядра Mo^{6+} , по сравнению с W^{6+} , способствует увеличению ковалентности связи $\text{Mo}-\text{O}$ [93].

Зависимость Ω_2 от разности энергий между $4f^N$ и $4f^{N-1}5d^1$ конфигурациями Tb^{3+} исследуется в работе [94]. Увеличение длины волны $4f-5d$ полосы поглощения Tb^{3+} отражает уменьшение $4f-5d$ разницы энергий. Это можно приписать увеличению поляризованности лигандов вокруг иона. Большая поляризованность лигандов дает большее перекрытие между орбиталями редкоземельного иона и лиганда, т.е. большую степень ковалентности между редкоземельным ионом и лигандами. Согласно нефелауксетическому эффекту это ведет к расширению частично заполненной $4f$ оболочки, уменьшая отталкивание между электронными конфигурациями редкоземельных ионов. В результате, разница энергий между $4f^N$ и $4f^{N-1}5d^1$ конфигурациями уменьшается. Соответственно уменьшение $4f-5d$ разницы энергий указывает на увеличение ковалентности между редкоземельным ионом и лигандом. Согласно [94], параметр Ω_2 обратно пропорционален разности энергий между $4f^N$ и $4f^{N-1}5d^1$ конфигурациями, то получается, что параметр Ω_2 увеличивается при увеличении ковалентности между редкоземельным ионом и лигандом.

Зависимость параметра Ω_6 от ковалентности исследуется в работе [95]. Мессбауэровской спектроскопией ^{151}Eu подтверждается, что образуются σ связи между $2p$ -орбиталями лигандов и $6s$ -орбиталями редкоземельного иона. В этих связях перекрытие между заполненными $2p$ -орбиталями и пустыми $6s$ -орбиталями ведет к передаче σ -электрона между лигандом и редкоземельным ионом. В результате плотность $6s$ -оболочки увеличивается. $6s$ -электроны экранируют $5d$ -орбитали или отталкивают $5d$ -электроны. Таким образом, увеличение передачи σ -электрона от лиганда дает уменьшение $5d$ -электронной плотности редкоземельного иона и уменьшение Ω_6 . Итого, Ω_6 уменьшается при увеличении ковалентности между лигандом и редкоземельным ионом.

Параметр интенсивности Ω_4 зависит одновременно от двух выше указанных факторов, что затрудняет установление причин его изменения.

С целью установления связи состав-структура-свойство в этом разделе исследуется концентрационный ряд монокристаллов вольфраматов стронция, активированных ионами неодима Nd^{3+} . Для этого проведен расчёт и анализ параметров Джадда-Офельта для ионов Nd^{3+} в монокристаллах вольфрамата стронция, в зависимости от концентрации активатора. Построение концентрационной зависимости параметров интенсивности производилось на основе данных, взятых из работ [96] и [41], и параметров, рассчитанных в рамках данной работы. Значения параметров интенсивности приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Значения параметров интенсивности ионов электронных переходов в ионах неодима, находящихся в кристаллах вольфраматов стронция в зависимости от концентрации активатора.

Кристалл	Концентрация, ат.%	$\Omega_2 \times 10^{-20}$, см ²	$\Omega_4 \times 10^{-20}$, см ²	$\Omega_6 \times 10^{-20}$, см ²	Источник
$\text{SrWO}_4: \text{Nd}^{3+}$	0,035	9,52	2,73	3,11	[96]
	0,09	8,00	3,10	3,00	
	0,11	7,54	2,80	3,39	
	0,15	8,35	3,24	2,52	
	0,76	12,39	2,48	2,80	[41]
	1,0	13,58	4,47	4,46	[77]
	1,5	13,17	4,55	4,50	[77]
	2,0	12,71	4,28	4,01	[77]

С увеличением концентрации активатора можно отметить плавное увеличение значений параметров интенсивности Ω_2 , Ω_4 и Ω_6 , что может указывать на наличие нескольких сопряженных процессов: изменение структурных особенностей окружения редкоземельных ионов, полярности химических связей, что ведёт к перераспределению электронной плотности на взаимодействующих внешних оболочках атомов.

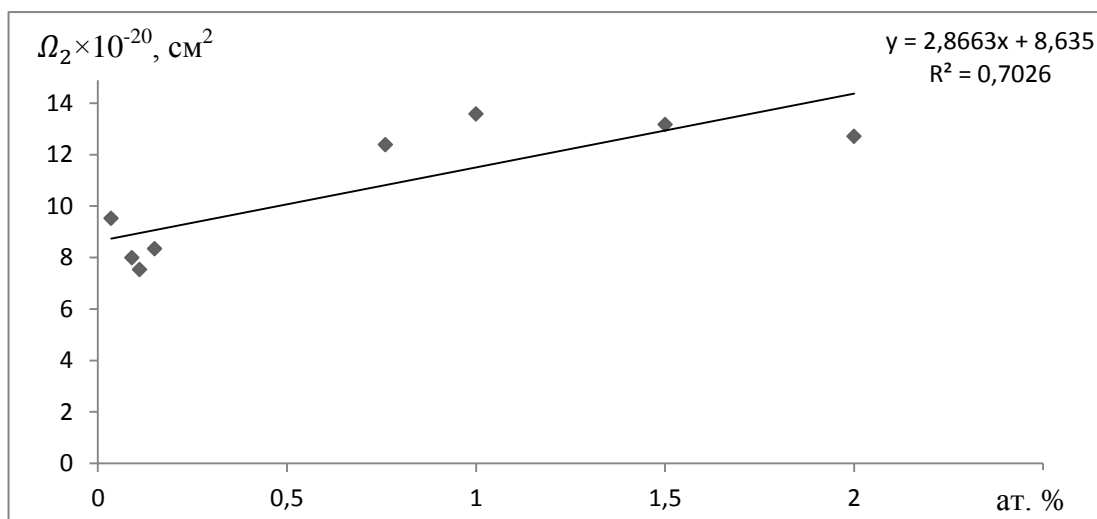


Рисунок 3.14 – Зависимость параметра Ω_2 от концентрации ионов неодима в матрице SrWO_4 [97].

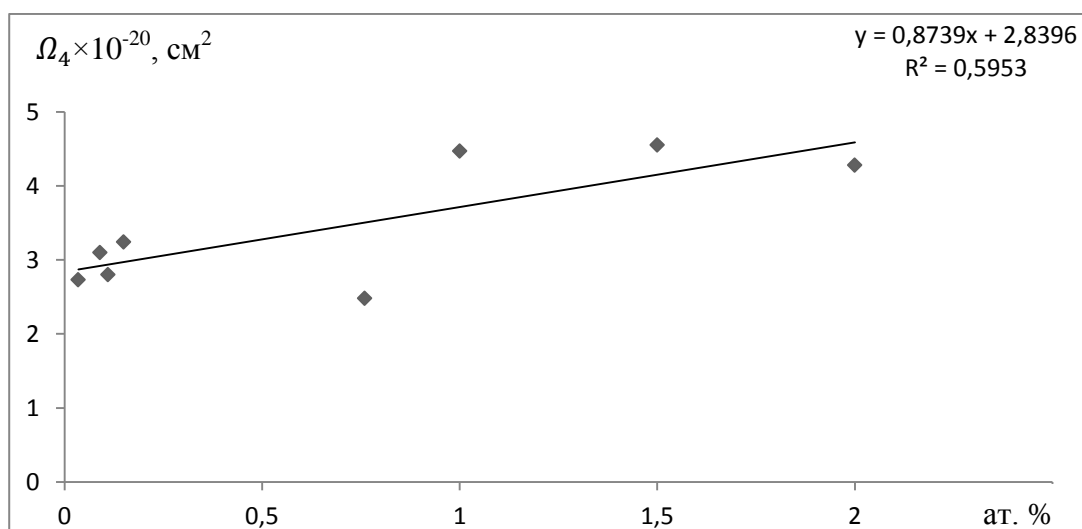


Рисунок 3.15 – Зависимость параметра Ω_4 от концентрации ионов неодима в матрице SrWO_4 [97].

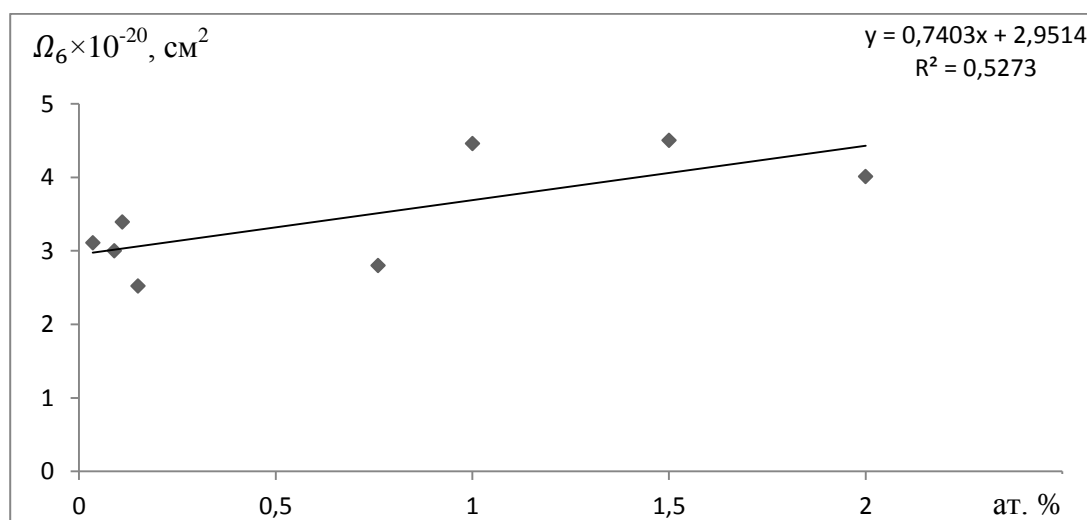


Рисунок 3.16 – Зависимость параметра Ω_6 от концентрации ионов неодима в матрице SrWO_4 [97].

Изменение ковалентности связи редкоземельный ион-лиганд и, как следствие, перераспределение электронной плотности в исследуемом концентрационном ряду связано с нарушением регулярной структуры кристаллической решетки, и понижение точечной симметрии ближайшего окружения примесного иона, то есть существованием оптических центров Nd^{3+} , имеющих симметрию окружения ниже S_4 . Однако, как видно из рисунка 3.14, при превышении концентрации активатора в ат. 1% наблюдается тенденция плавного уменьшения значения параметра интенсивности Ω_2 , а не увеличения, что может указывать на появление ещё одного процесса – концентрационного тушения. Совокупное влияние обоих этих факторов и обуславливает наблюдаемую тенденцию изменения параметра интенсивности Ω_2 , в зависимости от концентрации ионов неодима.

Параметр интенсивности Ω_6 , как указывается в статье [95], более зависит от изменений электронной плотности $4f$ и $5d$ орбиталей, ковалентность на него влияет иначе, чем и на Ω_2 . Формирующиеся σ связи между $2p$ -орбиталями лиганда и $6s$ -орбиталями редкоземельного иона ведет к передаче σ -электрона между лигандом и примесным ионом. В результате плотность $6s$ оболочки возрастает, тем самым $6s$ -электроны экранируют $5d$ -орбитали или отталкивают $5d$ -электроны. Таким образом, увеличение передачи σ электрона от лиганда дает уменьшение $5d$ электронной плотности редкоземельного иона и, как следствие увеличение Ω_6 . Поэтому сложное поведение параметра Ω_6 связано с несколькими сопроцессами в исследуемом концентрационном ряду – с увеличением числа сильных ковалентных связей между лигандом и редкоземельным ионом, образование которых обусловлено возрастающим числом оптических центров, имеющих симметрию окружения ниже S_4 , а так же наличием концентрационного тушения.

Кроме теоретической важности, данные зависимости имеют большую практическую важность. По известным зависимостям оценивать значения параметров Джадда-Офельта, из которых уже можно рассчитать интересующие величины. И наоборот, зная, какими свойствами должна обладать лазерная среда,

можно по данной цепочке зависимостей примерно определить требуемый состав матрицы.

3.3. Люминесцентные свойства кристаллов $\text{SrW}(\text{Mo})\text{O}_4: \text{Nd}^{3+}$

В работе [98] сообщается, что время жизни люминесценции для уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ для $\text{SrWO}_4: \text{Nd}^{3+}$ составляет $\tau_f = 188,8 \times 10^{-6}$ с. Зная экспериментальное значение времени жизни люминесценции и значение вероятности радиационного перехода $A(J \rightarrow J')$ с этого же уровня, используя формулы (2.18-2.19), рассчитывались излучательные времена жизни τ_r возбуждённых состояний ионов Nd^{3+} , коэффициенты ветвления люминесценции β , которые представляют интерес с точки зрения лазерных свойств исследованных кристаллов вольфраматов стронция, приведены в таблице 3.14.

Кинетики люминесценции кристаллов $\text{SrWO}_4: \text{Nd}^{3+}$ были описаны в работе [56]. Спектры люминесценции исследуемых кристаллов приведены на рисунках 3.18-3.26. Используя формулы (2.16, 2.20 и 2.21), были рассчитаны значения пиковых сечений испускания и квантовой эффективности, которые приведены в таблицах 3.15-3.17.

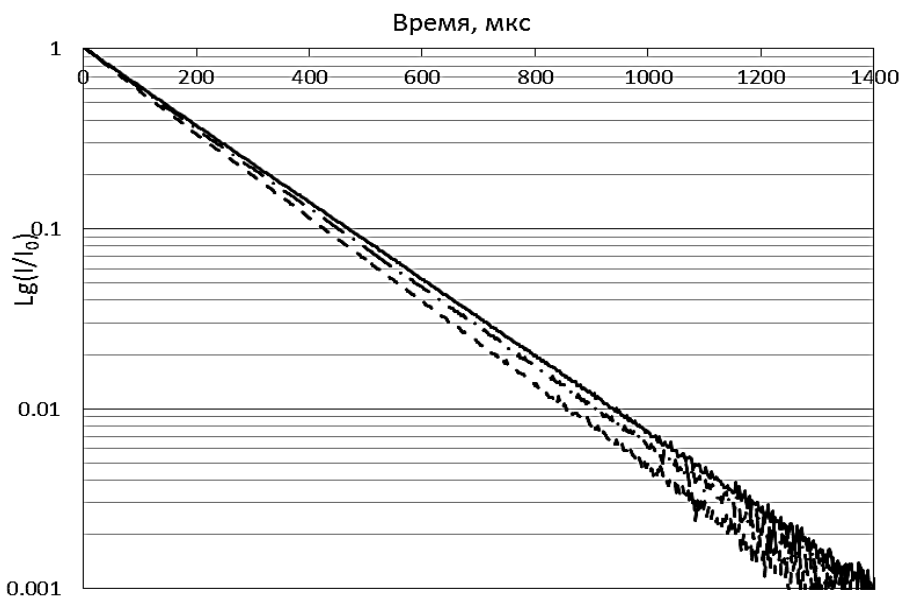


Рисунок 3.17 – Кинетики затухания люминесценции переходов неодима ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{x/2}$ кристаллах $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% (—), $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2% (- -), $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2% (- · -) [56].

Спектральные линии в спектре испускания SrWO_4 имеют довольно асимметричную форму, поэтому эффективная ширина линии рассчитывалась с помощью следующего выражения [20]:

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I d\lambda}{I_p}, \quad (3.5)$$

где $\int I d\lambda$ представляет собой площадь под линией испускания, I_p – пиковая интенсивность люминесценции, соответствующая λ_p .

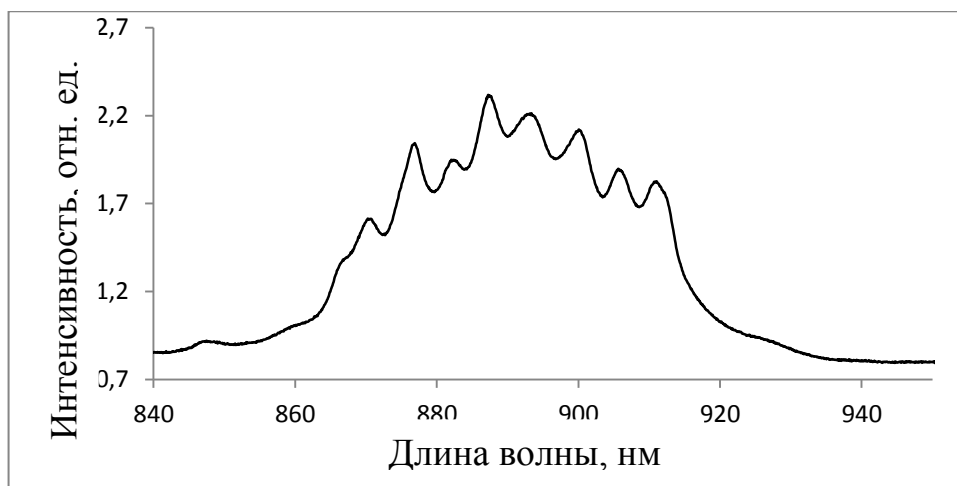


Рисунок 3.18 – Спектр люминесценции кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%, переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ [77].



Рисунок 3.19 – Поляризованные спектры люминесценции кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%, переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, сплошная линия – σ -поляризация, пунктирная – π -поляризация [77].



Рисунок 3.20 – Поляризованные спектры люминесценции кристалла SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 1%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, сплошная линия – σ -поляризация, пунктирная – π -поляризация [77].



Рисунок 3.21 – Спектр люминесценции кристалла SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 2%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ [77].



Рисунок 3.22 – Поляризованные спектры люминесценции кристалла SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 2%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, сплошная линия – σ -поляризация, пунктирная – π -поляризация [77].



Рисунок 3.23 – Поляризованные спектры люминесценции кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 2%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, сплошная линия – σ -поляризация, пунктирная – π -поляризация [77].



Рисунок 3.24 – Спектр люминесценции кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат. 2%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ [77].



Рисунок 3.25 – Поляризованные спектры люминесценции кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат. 2%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, сплошная линия – σ -поляризация, пунктирная – π -поляризация [77].



Рисунок 3.26 – Поляризованные спектры люминесценции кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат. 2%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, сплошная линия – σ -поляризация, пунктирная – π -поляризация [77].

Сечение испускания σ_p энергетического уровня примесного иона, наряду со временем жизни возбужденного состояния τ_r , являются основными параметрами при расчете спектрально-кинетических параметров твердотельного лазера.

На основе измеренных поляризованных спектров люминесценции, рассчитаны пиковые сечения испускания, которые приведены в таблицах 3.15-3.17. Вычисление квантовой эффективности люминесценции с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ производилось по формуле (2.21).

Таблица 3.14 – Вычисленные коэффициенты ветвления люминесценции и радиационные времена жизни исследуемых кристаллов [77].

Переход	λ , нм	$\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%	$\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 2%	$\text{SrWO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат. 2%
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	881	43,6	44,6	41,3
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1052	46,8	46,1	48,5
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1333	9,1	8,8	9,7
τ_r ${}^4\text{F}_{3/2}$, с		207×10^{-6}	223×10^{-6}	234×10^{-6}

Таблица 3.15 – Значения сечений вынужденного излучения, скоростей переходов и квантовой эффективности кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1% [77].

Переход	λ , нм	$\sigma_p, \times 10^{-20} \text{ см}^2$		$A, \text{ с}^{-1}$	η
		$E \perp c$	$E \parallel c$		
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	881	2,1		2112	0,90
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1052	7,1	6,0	2264	
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1333	2,6	2,4	440	

Таблица 3.16 – Значения сечений вынужденного излучения, скоростей переходов и квантовой эффективности кристалла SrWO₄: NdNbO₄ ат. 2% [77].

Переход	λ , нм	$\sigma_p, \times 10^{-20} \text{ см}^2$		$A, \text{ с}^{-1}$	η
		$E \perp c$	$E \parallel c$		
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	881	2,3		1998	0,84
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1052	6,1	5,6	2064	
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1333	2,2	2,1	395	

Таблица 3.17 – Значения сечений вынужденного излучения, скоростей переходов и квантовой эффективности кристалла SrWO₄:NdTaO₄ ат. 2% [77].

Переход	λ , нм	$\sigma_p, \times 10^{-20} \text{ см}^2$		$A, \text{ с}^{-1}$	η
		$E \perp c$	$E \parallel c$		
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	881	1,9		1564	0,80
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1052	5,4	5,0	1833	
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1333	2,2	2,0	367	

Анализ работ [83, 84] показывает, что вероятности перехода $A(J \rightarrow J')$ для каналов люминесценции ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{X/2}$ зависят от параметров Ω_4 четвертого и Ω_6 шестого ранга, так как матричные элементы $U^{(2)}$ для переходов между соответствующими состояниями равны 0 (см. таблицу 3.3). Поэтому коэффициенты ветвления люминесценции зависят только от параметра спектроскопического качества X [72].

Квантовая эффективность $\eta = 0,90$ в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% с концентрацией ионов неодима $C_{Nd} = 8,95 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ показывает, что около 10% энергии возбуждения безызлучательно переходит на уровень ${}^4I_{15/2}$. Увеличение концентрации ионов неодима до $C_{Nd} = 1,78 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, приводит к уменьшению квантовой эффективности люминесценции до $\eta = 0,84$. Этот факт объясняется увеличением вероятности включения ионов неодима в близко расположенные элементарные ячейки кристаллической решётки, так называемое концентрационное тушение, которое и обуславливает увеличение количества безызлучательных переходов до 16%. Немного более низкая квантовая эффективность $\eta = 0,80$ кристалла SrWO₄: NdTaO₄ ат. 2% показывает, что соактивация атомами Ta⁵⁺, приводит к незначительному увеличению числа безызлучательных переходов с уровня ${}^4F_{3/2}$, по сравнению с аналогичным кристаллом SrWO₄: NdNbO₄ ат. 2%.

Кинетические параметры ионов неодима в кристалле SrMoO_4 исследовались в работе [99] – измерены кинетика люминесценции (рисунок 3.27) и флуоресцентное время жизни ионов Nd^{3+} , которое составляет $\tau_f = 200 \times 10^{-6}$ с.

Используя кинетические данные из работы [99] и спектры люминесценции, измеренные в рамках данной работы, используя формулы (2.16-2.21) рассчитаны значения квантовой эффективности, вероятности переходов и пиковые сечения испускания ионов неодима в кристалле молибдата стронция.

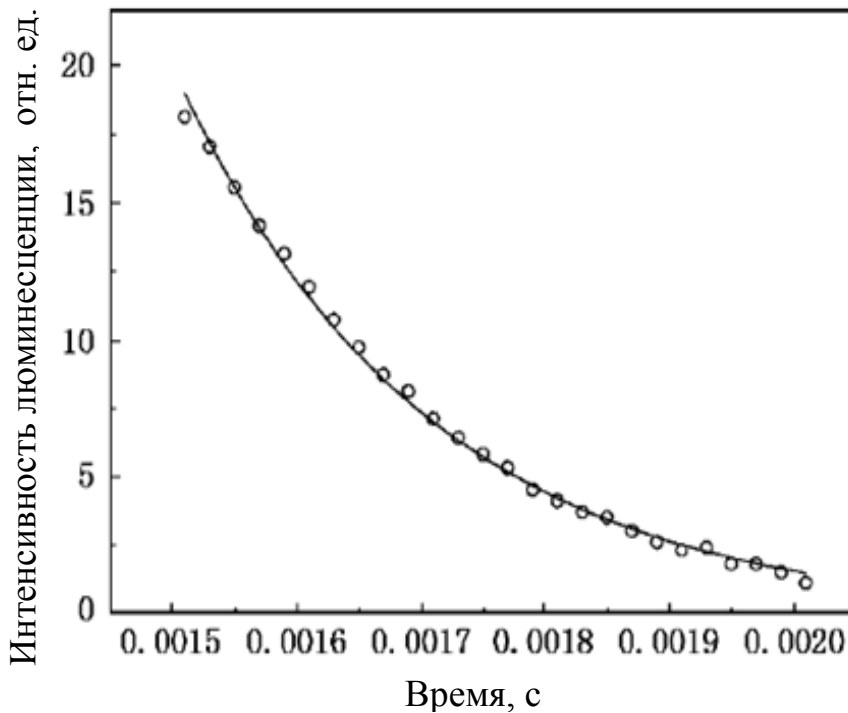


Рисунок 3.27 – Типовая кинетика люминесценции кристалла $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [99].

Рассчитанные излучательные времена жизни τ_r возбуждённых состояний, скорости межуровневых электронных переходов и коэффициенты ветвления люминесценции β в ионах Nd^{3+} в кристалле SrMoO_4 , которые представляют интерес с точки зрения лазерных свойств, приведены в таблице 3.18.

Как указывалось в пункте 2.1, что запрет, накладываемый правилами отбора по четности, на электродипольные и магнитодипольные переходы между состояниями $4f^N$ конфигурации снимается за счет нецентросимметричных взаимодействий редкоземельных ионов с окружением, которые вызывают перемешивание состояний противоположной четности [65, 67]. Поэтому

существует не нулевые вероятности электронных переходов при межуровневых переходах одинаковой чётности или внутри самого уровня.



Рисунок 3.28 – Спектр люминесценции кристалла $\text{SrMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ [80].



Рисунок 3.29 – Поляризованные спектры люминесценции $\text{SrMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, сплошная линия – σ -поляризация, пунктирная – π -поляризация [80].



Рисунок 3.30 – Поляризованные спектры люминесценции $\text{SrMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%, переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, сплошная линия – σ -поляризация, пунктирная – π -поляризация [80].

Таблица 3.18 – Значения сечений вынужденного излучения, скоростей переходов, коэффициентов ветвления люминесценции и квантовой эффективности кристалла SrMoO₄: NdNbO₄ ат. 1% [80].

Переход	λ , нм	$\sigma_p, \times 10^{-20} \text{ см}^2$		$A, \text{ с}^{-1}$	β	η
		$E \perp c$	$E \parallel c$			
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	881	1,8		2331	40,2	1,15
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1052	8,3	5,2	2826	49,3	
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1333	2,8	2,6	579	10,0	
$\tau_r \quad {}^4F_{3/2}, \text{ с}$	174×10^{-6}					

Суммарный коэффициент ветвления люминесценции, при релаксации энергии с возбуждённых мультиплетов, имеет вероятность отличную от 100%. Это связано с погрешностью измерений данной величины.

Значение величин сечения испускания σ_p и радиационного времени жизни τ_r примесного иона зависит от ряда аспектов, сопутствующих росту кристалла. Структурный аспект учитывает влияние параметров решетки и симметрии окружения активного центра. Спектральный аспект учитывает влияние концентрации активатора на значения вероятностей излучательных переходов. Поэтому эффективные сечения для неоднородно-уширенных спектральных линий могут существенно отличаться в разных кристаллических матрицах [23].

Сравнивая значения скоростей переходов $A = 2112; 2264; 440 \text{ с}^{-1}$ и коэффициентов ветвления люминесценции $\beta = 43,6; 46,8; 9,1\%$ с уровня ${}^4F_{3/2}$ на нижележащие мультиплеты ${}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2}$ ионов неодима в кристалле вольфрамата со значениями этих параметров в кристалле молибдата стронция, которые соответственно равны $A = 2331; 2826; 579 \text{ с}^{-1}$ и $\beta = 40,2; 49,3; 10,0\%$, можно заключить, что замена атомов вольфрама атомами молибдена незначительно сказывается на значениях скоростей радиационных переходов с уровня ${}^4F_{3/2}$. Так же изменяется количественное соотношение переходов между каналами люминесценции (около 4%) с уровня ${}^4F_{3/2}$ на нижележащие ${}^4I_{x/2}$ мультиплеты.

3.4. Спектры поглощения кристаллов вольфрамата свинца, активированных эрбием

Ионы Er^{3+} имеют чрезвычайно сложную систему энергетических уровней (рисунок 3.31). В этой энергетической схеме можно выделить несколько важных особенностей.

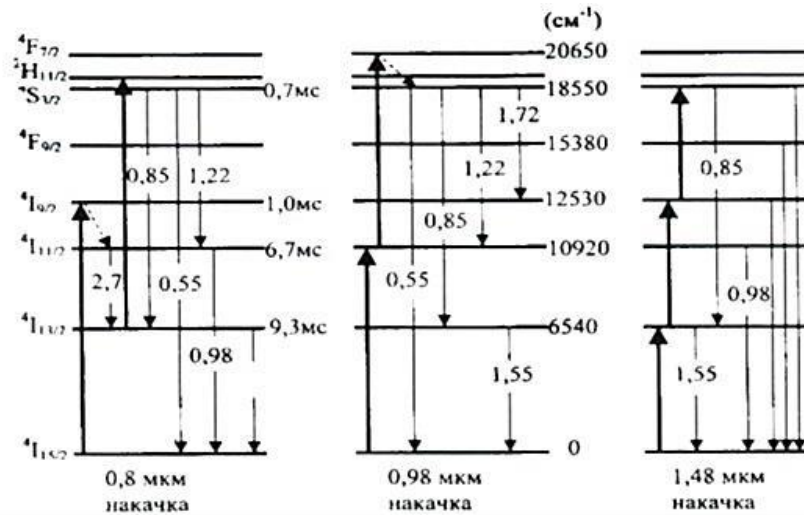


Рисунок 3.31 – Схема энергетических уровней Er^{3+} и переходы при различных вариантах накачки [20].

На системе энергетических уровней эрбия существует возможность реализации сложной схемы преобразования энергии, используя процессы ап-конверсии и кросс-релаксации. Например, процесс ап-конверсии реализуется при возбуждении лазерным диодом с длиной волны излучения 800 нм уровня эрбия $^4\text{I}_{9/2}$ с последующими наблюдаемыми излучениями с длинами волн 540-560 нм при переходе $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и 520-540 нм при переходе $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [100].

Известно [39], что оптические свойства ионов Er^{3+} находятся в сильной зависимости от максимальной частоты Ω_{max} колебательного спектра кристаллической решётки, поэтому величина энергетических зазоров между уровнями Er^{3+} оказывается чувствительной к активируемой матрице.

Благодаря этим двум обстоятельствам на ионах эрбия получено такое число каналов генерации, как ни на одном другом ионе. Тем не менее, несомненно, что основным переходом иона Er^{3+} , на котором возможно осуществить лазерную генерацию излучения, является переход $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. На этом переходе возможно

создать лазерную генерацию и усиление света, как в кристаллах, так и в волоконных световодах. Однако, в связи с тем, что генерация на ионах эрбия осуществляется по квазитрёхуровневой схеме, лазеры и усилители с данным активатором требуют значительно большей плотности возбуждённых активных ионов и поэтому эрбиевые лазеры обладают высоким порогом накачки для осуществления генерации.

Измерения спектров поглощения кристаллов PbWO_4 , активированных Er^{3+} проводились при комнатной температуре [61]. Толщина образцов 2.5 мм. Важно заметить, что авторы работы [61] производили все расчёты и вычисления для исходных концентраций активатора, что и послужило поводом для повторных вычислений, так как коэффициент распределения эрбия в PbWO_4 отличен от 1.

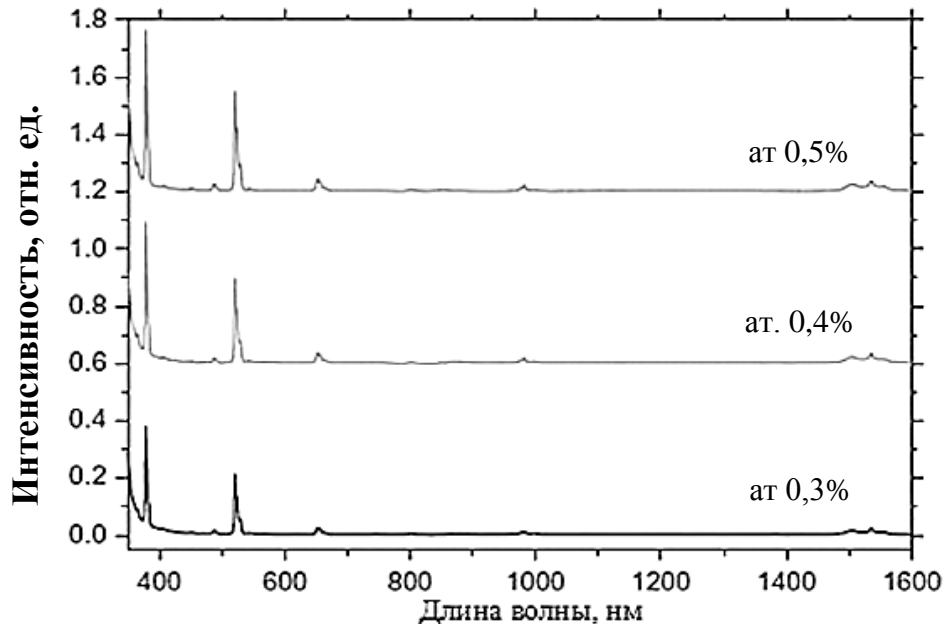


Рисунок 3.32 – Спектры поглощения кристаллов $\text{PbWO}_4:\text{Er}^{3+}$ [61].

Представленные на рисунке 3.32 спектры поглощения легированных кристаллов вольфраматов свинца состоят из десяти линий переходов ионов Er^{3+} с основного состояния $^4\text{I}_{15/2}$ на возбуждённые энергетические уровни иона эрбия: $^4\text{G}_{11/2}$; $^4\text{G}_{9/2}$; $^4\text{F}_{5/2}$; $^4\text{F}_{7/2}$; $^2\text{H}_{11/2}$; $^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{I}_{9/2}$; $^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{13/2}$. Перечень ведётся от коротковолновой области спектра в более длинноволновую. Максимумы поглощения приходятся на длины волн 378; 406; 451; 487; 521; 542; 652; 801; 982 и 1539 нм соответственно.

3.5. Параметры интенсивности электронных переходов в ионах эрбия, находящихся в кристаллах вольфрамата свинца

Концентрации примесных ионов эрбия в кристаллах PbWO_4 были определены методом плазменно-атомной эмиссионной спектроскопии [61]. Полученные значения концентраций Er^{+3} по отношению к атомам свинца в кристаллах вольфраматов свинца равны 0,3; 0,4; 0,5 ат. %.

Уравнения Зельмеера для кристалла вольфрамата свинца имеет вид:

$$n_o^2 = 4,724 + \frac{0,087}{\lambda^2 - 0,073} \quad (3.6)$$

Значения длин волн λ в уравнении (3.6) берётся в мкм. Вычисленные значения n_o представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Значения показателя преломления n_o для обыкновенного луча в кристалле PbWO_4 [100].

Длина волны λ , мкм	n_o
0,378	2,443
0,406	2,381
0,451	2,322
0,478	2,299
0,521	2,272
0,542	2,262
0,652	2,230
0,801	2,208
0,982	2,196
1,539	2,182

Силы линий для вольфрамата свинца, активированного эрбием, спектры поглощения которого снимались в неполяризованном свете, вычислялись с помощью формулы (1.14).

Значения редуцированных матричных элементов электронных межуровневых переходов в ионах эрбия, необходимых для вычисления расчётных сил линий и сил осцилляторов, а так же соответствующие им длины волн излучения, приведены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Значения редуцированных матричных элементов Er^{3+} [35].

Переход	Длина волны, нм	U^2 , отн. ед.	U^4 , отн. ед.	U^6 , отн. ед.
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1539	0,0195	0,1172	1,4325
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2751	0,0332	0,1706	1,0915
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	987	0,0276	0,0002	0,3942
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	4651	0,0021	0,0690	0,1520
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1739	0,0003	0,0087	0,7100
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	816	0	0,1587	0,0072
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3508	0,1279	0,0059	0,0281
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1957	0,0715	0,0101	1,2671
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1143	0,0109	0,1533	0,0828
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	656	0	0,5511	0,4621
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3196	0	0,0001	0,0228
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1670	0	0,0765	0,2569
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1214	0	0,0046	0,0773
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	842	0	0	0,3419
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	543	0	0	0,2225
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	2500	0,3629	0,0224	0,0022
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1449	0,2077	0,0662	0,2858
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1052	0,0357	0,1382	0,0371
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	792	0,0235	0,0621	0,0502
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	523	0,7158	0,4138	0,0927
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	5128	0,0001	0,0058	0
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	1901	0,0119	0,0372	0,0109
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1231	0,0155	0,0935	0,4337
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	964	0,0032	0,2653	0,1545
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	714	0	0,3393	0,0001
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	487	0	0,1465	0,6272
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	3290	0	0,0581	0,1847
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	2777	0,0082	0,0040	0
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	1444	0,0005	0,2345	0,3491
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1022	0,0101	0,0629	0,1129
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	831	0	0,0984	0,0028
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	638	0	0,1794	0,3419
${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	451	0	0	0,2221
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	5007	0,0027	0,0577	0
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	2962	0	0,0004	0,0025
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	2531	0,0260	0	0
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	1377	0	0,0022	0,0616
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	988	0	0,2338	0,545
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	808	0	0,0913	0,4831
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	625	0	0	0,0347
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	444	0	0	0,1255

Полуторамикронный переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ определяется в основном значением матричного элемента U^6 , в то время как переходы ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ определяются значениями U^2 .

Таблица 3.21 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле $PbWO_4: Er^{3+}$, ат. 0,3% [100].

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
${}^4G_{11/2}$	378	16,82	7,61	7,19
${}^2G_{9/2}$	406	0,22	0,10	0,08
${}^4F_{5/2}$	451	0,28	0,12	0,07
${}^4F_{7/2}$	487	0,64	0,25	0,31
${}^2H_{11/2}$	521	13,47	5,09	5,62
${}^4S_{3/2}$	542	0,13	0,05	0,07
${}^4F_{9/2}$	652	2,04	0,64	0,62
${}^4I_{9/2}$	801	0,45	0,12	0,14
${}^4I_{11/2}$	982	1,22	0,26	0,32
${}^4I_{13/2}$	1539	5,01	0,69	0,66
RMS $\Delta S = 2,60 \times 10^{-21}$ см ²				

Таблица 3.22 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле $PbWO_4: Er^{3+}$, ат. 0,4% [100].

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
${}^4G_{11/2}$	378	22,44	8,52	8,02
${}^2G_{9/2}$	406	0,41	0,15	0,11
${}^4F_{5/2}$	451	0,41	0,14	0,09
${}^4F_{7/2}$	487	1,05	0,35	0,40
${}^2H_{11/2}$	521	17,78	5,64	6,27
${}^4S_{3/2}$	542	0,22	0,07	0,09
${}^4F_{9/2}$	652	2,83	0,74	0,72
${}^4I_{9/2}$	801	0,56	0,12	0,16
${}^4I_{11/2}$	982	1,87	0,34	0,38
${}^4I_{13/2}$	1539	7,50	0,87	0,85
RMS $\Delta S = 3,08 \times 10^{-21}$ см ²				

Таблица 3.23 – Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле PbWO_4 : Er^{3+} , ат. 0,5% [100].

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см^2	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см^2
$^4\text{G}_{11/2}$	378	29,01	9,04	8,45
$^2\text{G}_{9/2}$	406	0,34	0,10	0,11
$^4\text{F}_{5/2}$	451	0,34	0,10	0,09
$^4\text{F}_{7/2}$	487	1,27	0,35	0,42
$^2\text{H}_{11/2}$	521	22,50	5,86	6,61
$^4\text{S}_{3/2}$	542	0,31	0,08	0,08
$^4\text{F}_{9/2}$	652	4,06	0,87	0,84
$^4\text{I}_{9/2}$	801	0,71	0,13	0,19
$^4\text{I}_{11/2}$	982	2,67	0,39	0,39
$^4\text{I}_{13/2}$	1539	9,49	0,90	0,88
RMS $\Delta S = 3,64 \times 10^{-21} \text{ см}^2$				

Таблица 3.24 – Параметры Джадда-Офельта ионов Er^{3+} в кристалле PbWO_4 [100].

Кристалл	Концентрация Er^{3+} , ат. %	Ω_2	Ω_4	Ω_6
PbWO_4	0,3	7,30	0,88	0,29
	0,4	8,14	0,97	0,40
	0,5	8,50	1,18	0,41

Таблица 3.25 – Параметры Джадда-Офельта ионов Er^{3+} в кристалле PbWO_4 , рассчитанные в работе [61] с использованием исходных концентраций активатора.

Кристалл	Концентрация Er^{3+} , ат. %	Ω_2	Ω_4	Ω_6
PbWO_4	0,2	7,99	1,25	0,66
	0,5	6,83	1,11	0,62
	1,0	7,25	1,15	0,67

В исследуемых кристаллах вольфраматов свинца, активированных эрбием, с увеличением концентрации активатора, по крайней мере, вплоть до ат. 0,5% от атомов свинца, видно соответствующее увеличение сил линий (сил осцилляторов) всех переходов, и, соответственно, параметров интенсивности, что позволяет определить нижнюю границу наиболее эффективной концентрации активатора.

Значения параметров интенсивности ионов эрбия в кристаллах вольфрамата свинца рассчитанные в рамках данной работе, а так же полученные другими авторами статей [101-102], приведены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Значения параметров интенсивности электронных переходов в ионах эрбия в кристаллах вольфрамата свинца.

Кристалл	Концентрация, ат. %	$\Omega_2 \times 10^{-20}$, см ²	$\Omega_4 \times 10^{-20}$, см ²	$\Omega_6 \times 10^{-20}$, см ²	Источник
PbWO ₄ : Er ³⁺	0,3	7,30	0,88	0,29	[100]
	0,4	8,14	0,97	0,40	[100]
	0,5	8,50	1,18	0,40	[100]
	1,6	3,86	1,11	0,12	[101]
	2,0	2,13	0,50	0,47	[102]

Завышенные значения параметров интенсивности Джадда-Офельта вычисленные в рамках данной работы, при сравнении со значениями, полученными другими авторами других работ [101, 102], возможно, связаны с погрешностями, возникшими в процессе вычисления при использовании неполяризованных спектров поглощения [103] и вследствие допущений, лежащих в основе самой теории Джадда-Офельта.

На рисунках 3.33-3.35 представлены зависимости параметров интенсивности ионов эрбия, в зависимости от их концентрации в кристаллах PbWO₄ со структурой шеелита.

В области малых концентраций наблюдаются небольшие колебания значений параметра интенсивности Ω_2 . Затем при превышении уровня легирования 1% и при последующем увеличении концентрации активатора происходит уменьшение его значения, что может говорить о появлении эффекта концентрационного тушения.

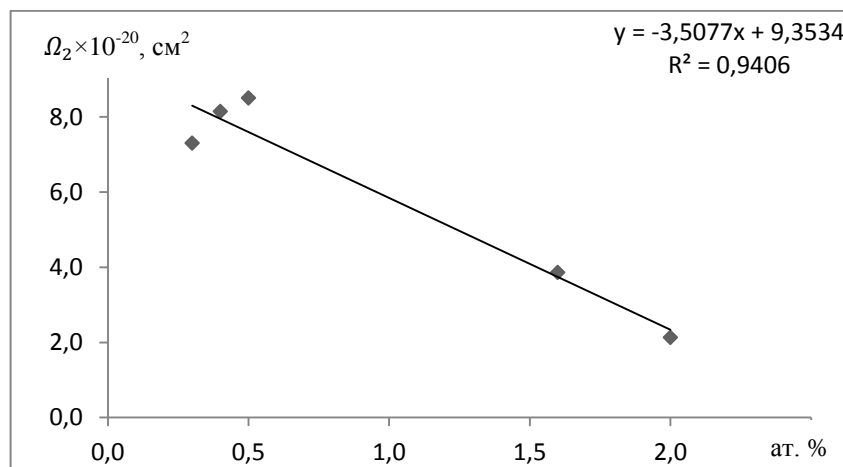


Рисунок 3.33 – Зависимость параметра Ω_2 от концентрации ионов эрбия в кристаллах PbWO₄ [104].

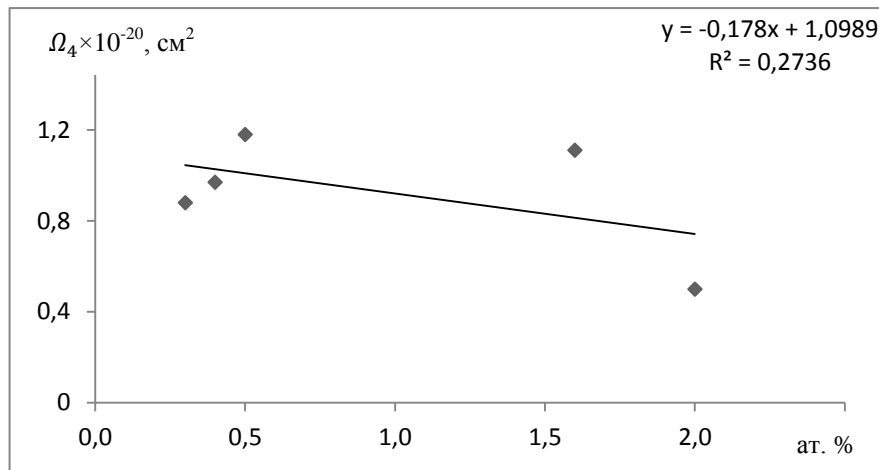


Рисунок 3.34 – Зависимость параметра Ω_4 от концентрации ионов эрбия в кристаллах PbWO_4 [104].

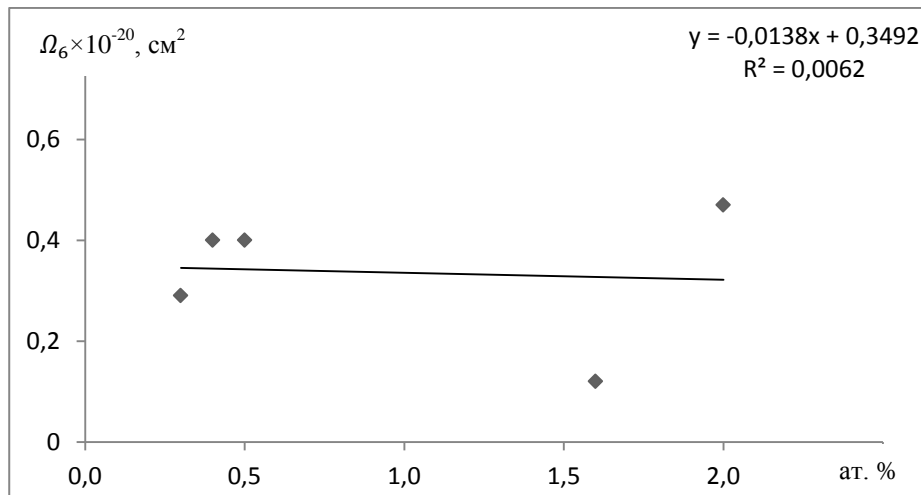


Рисунок 3.35 – Зависимость параметра Ω_6 от концентрации ионов эрбия в кристаллах PbWO_4 [104].

Исследования концентрационных зависимостей параметров интенсивности активаторных ионов в различных кристаллических матрицах кроме теоретической важности имеют большую практическую важность. Так, используя зависимости параметров интенсивности примесных ионов, от их концентрации в активируемой матрице, можно теоретически оценить значения параметров Джадда-Офельта, из которых уже можно рассчитать интересующие величины. И наоборот, зная, какими свойствами должна обладать лазерная среда, по данной цепочке зависимостей примерно определить требуемый состав матрицы.

3.6. Люминесцентные свойства кристаллов $\text{PbWO}_4:\text{Er}^{3+}$

Параметры люминесценции, активированных эрбием кристаллов вольфрамов свинца, рассчитывались с использованием формул: 2.17 – для вычисления значений вероятностей межмультиплетных переходов в ионах эрбия; по формуле 2.18 рассчитывалось радиационное время возбуждённых уровней; по формуле 2.19 производился расчёт коэффициентов ветвления люминесценции, физический смысл которого заключается в «доле электронов», соответствующей тем или иным переходам с возбуждённого уровня; по формуле 2.16 производился расчёт пикового сечения лазерных переходов. Люминесценция номинально чистых кристаллов вольфрамов свинца, их механизмы возбуждения и свечения, влияние термообработки, радиационной стойкости и другие параметры данных кристаллов подробно рассмотрены в работе [105].

Таблица 3.27 – Вычисленные значения вероятностей переходов электронов между мультиплетами ионов $\text{Er}^{3+}:\text{PbWO}_4$ [100].

Переход	λ , нм	$\text{PbWO}_4:\text{Er}$, ат. 0,3%	$\text{PbWO}_4:\text{Er}$, ат. 0,4%	$\text{PbWO}_4:\text{Er}$, ат. 0,5%
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1539	104,4	134,0	138,1
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2751	22,6	27,9	29,3
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	987	225,6	273,6	279,6
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	4442	1,1	1,3	1,5
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1699	35,4	48,6	48,5
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	807	226,6	251,5	304,1
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1957	95,9	117,5	120,0
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1143	130,1	147,9	167,1
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	656	$1,9 \times 10^3$	$2,2 \times 10^3$	$2,6 \times 10^3$
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1670	61,2	76,7	83,1
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3196	0,4	0,6	0,6
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1214	30,1	40,5	41,2
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	842	348,7	483,1	479,1
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	545	922,2	$1,3 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$

Таблица 3.28 – Вычисленные значения коэффициентов ветвления люминесценции и радиационные времена возбужденных мультиплетов Er^{3+} : PbWO_4 [100].

Переход	λ , нм	PbWO_4 : Er^{3+} , ат. 0,3%	PbWO_4 : Er^{3+} , ат. 0,4%	PbWO_4 : Er^{3+} , ат. 0,5%
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1539	100	100	100
τ_r ${}^4\text{I}_{13/2}$, с		$9,6 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-3}$
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2751	9,1	9,2	9,5
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	987	90,9	90,8	90,5
τ_r ${}^4\text{I}_{11/2}$, с		$4,0 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	4442	0,4	0,4	0,4
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1699	13,5	16,1	13,7
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	807	86,1	83,4	85,9
τ_r ${}^4\text{I}_{9/2}$, с		$3,8 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1957	4,5	4,7	4,2
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1143	6,1	5,9	5,8
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	656	89,4	89,4	90,0
τ_r ${}^4\text{F}_{9/2}$, с		$5,0 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1670	4,5	4,1	4,4
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3196	0,1	0,1	0,1
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1214	2,2	2,3	2,2
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	842	25,6	25,7	25,6
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	545	67,7	68,0	67,7
τ_r ${}^4\text{S}_{3/2}$, с		$7,0 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$

Рост значений вероятностей переходов между мультиплетами эрбия при увеличении его концентрации в кристаллах вольфраматов свинца, связан с резким возрастанием параметра Ω_2 в данном концентрационном ряду активированных кристаллов. Значит изменение параметра Ω_2 связано с нарушением регулярной структуры кристалла, вызванного большой разницей ионных радиусов (около 25%) свинца и эрбия. Поэтому, число оптических центров Er^{3+} , имеющих симметрию окружения ниже S_4 , возрастает с увеличением концентрации примесных ионов.

В исследуемом концентрационном ряду активированных эрбием кристаллов вольфрамата свинца наблюдается уменьшение среднего времени жизни оптических центров в возбужденном состоянии, которое, по-видимому, связано с возрастающей дефектностью кристаллов. В то время как коэффициенты

ветвления люминесценции остаются независимыми от концентрации Er^{3+} . Поэтому, можно предположить, что в исследуемых кристаллах, при данных концентрациях примесных ионов Er^{3+} , практически не образуется парных оптических центров. Суммарный коэффициент ветвления люминесценции, при релаксации энергии с некоторых возбуждённых мультиплетов, имеет вероятность больше 100%. Это связано с погрешностью измерений данной величины.

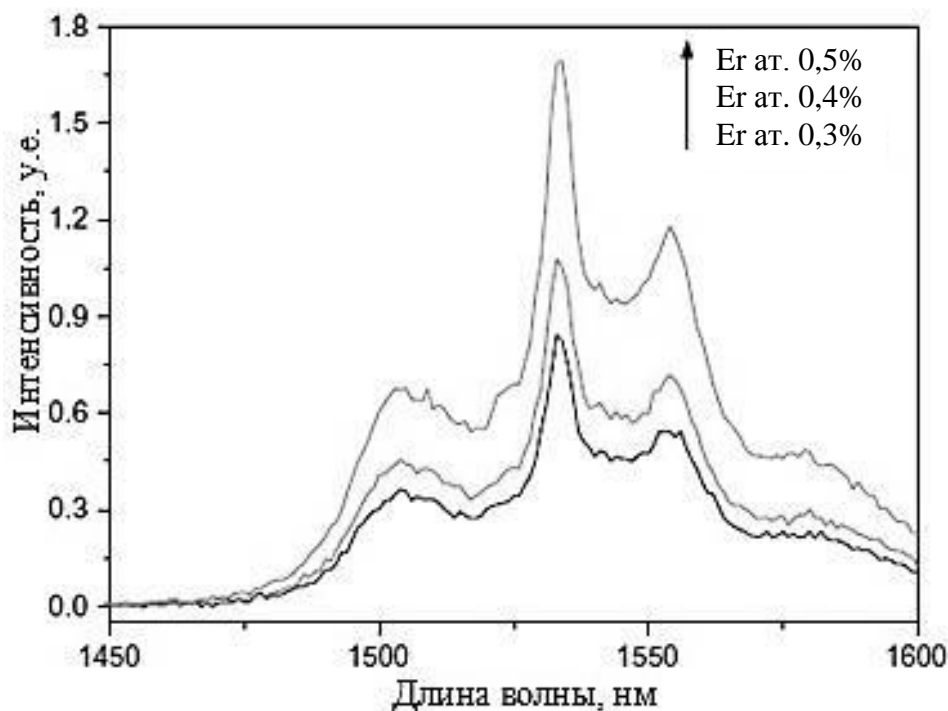


Рисунок 3.36 – Спектры испускания Er^{3+} : PbWO_4 при возбуждении лазерным диодом с длиной волны излучения 980 нм [61].

Значение величин сечения испускания σ_p и радиационного времени жизни τ_r примесного иона зависит от ряда аспектов, сопутствующих росту кристалла. Структурный аспект учитывает влияние параметров решетки и симметрии окружения активного центра. Спектральный аспект учитывает влияние концентрации активатора на значения вероятностей излучательных переходов. Поэтому эффективные сечения для неоднородно-уширенных спектральных линий могут существенно отличаться в разных кристаллических матрицах [23].

Энергетические характеристики, процессы конвертирования энергии и параметры интенсивности ионов эрбия в других кристаллах со структурой шеелита рассмотрены в работах [106-110].

Таблица 3.29 – Ширины линий люминесценции и сечения испускания Er^{3+} перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ [100].

$\text{PbWO}_4: \text{Er}^{3+}$, ат. %	Ширина линии $\Delta\lambda$, нм	Сечение испускания σ_p , см^2
0,3	30,2	$5,4 \times 10^{-21}$
0,4	31,3	$6,7 \times 10^{-21}$
0,5	30,8	$7,0 \times 10^{-21}$

Понижение симметрии окружения Er^{3+} снимает вырождение уровней энергии оптического центра, и, как указывалось выше, увеличивает вероятность переходов между мультиплетами ионов эрбия, что обуславливает увеличение значения сечения испускания. Исходя из этого, можно заключить, что возрастание значения сечения испускания ионов Er^{3+} при увеличении их концентрации в исследуемых кристаллах PbWO_4 , связано с одновременно возрастающим числом оптических центров, имеющих симметрию окружения ниже S_4 .

3.7. Выводы

1. Исходя из результатов вычислений значений параметров интенсивности Джадда-Офельта и люминесцентных параметров ионов неодима в кристаллах вольфраматов стронция $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$, использование ионов Ta^{5+} , замещающих собой ионы W^{6+} , в качестве соактиваторной примеси, компенсирующей заряд, является актуальным компенсатором заряда наряду с Nb, и не оказывает заметного негативного влияния на спектральные и люминесцентные свойства кристаллов.

2. Использование тантала Ta в качестве соактиваторной примеси для компенсации избыточного электрического заряда в кристаллах SrWO_4 при легировании ионами неодима Nd ат. 2%, для уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ понижает квантовую эффективность η примерно на 4%, по сравнению с аналогичным кристаллом, активированным NdNbO_4 ат. 2%, вследствие увеличения вероятности электронных переходов между энергетическими уровнями неодима, безызлучательно переходящих на уровень ${}^4\text{I}_{15/2}$.

3. Показано, что замена атомов вольфрама (W^{6+}) атомами молибдена (Mo^{6+}) в матрице $SrMoO_4$ со структурой шеелита, активированной ионами Nd^{3+} , ведёт к увеличению значения параметра интенсивности Ω_2 от $13,58 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ до $14,03 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, что связано с перераспределением электронной плотности между заполненными $2p$ орбиталями и пустыми $6s$ орбиталями, по средствам большей вытянутости орбиты σ электрона между лигандом и редкоземельным ионом, обусловленной меньшей экранировкой ядра Mo^{6+} по сравнению с W^{6+} , которая определяет большую ковалентность связи $Mo-O$. Так же изменяется количественное соотношение переходов между каналами люминесценции (около 4%) с уровня ${}^4F_{3/2}$ на нижележащие ${}^4I_{x/2}$ мультиплеты.

4. Изменение параметров интенсивности Ω_t примесных ионов в исследуемых концентрационных рядах кристаллов вольфраматов стронция $SrWO_4: Nd^{3+}$ и свинца $PbWO_4: Er^{3+}$ вызвано двумя сопутствующими процессами – увеличением силы ковалентности связи редкоземельный ион–лиганд, которое обусловлено увеличением количества дефектов при увеличении концентрации активаторной примеси, а так же появлении концентрационного тушения при превышении концентрации активатора в ат. 1%.

5. Увеличение значения параметра интенсивности Ω_2 от $7,30 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ до $8,50 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ в концентрационном ряду кристаллов $PbWO_4: Er^{3+}$ ат. 0,3, 0,4 и 0,5%, связано с нарушением регулярной структуры кристаллической решётки и понижением точечной симметрии ближайшего окружения примесного иона, то есть с возникновением оптических центров Er^{3+} , имеющих симметрию окружения ниже S_4 .

6. Понижение симметрии окружения редкоземельного иона ниже S_4 в кристаллах $PbWO_4: Er^{3+}$ со структурой шеелита по крайней мере вплоть до концентрации ат. 0,5% положительно сказывается на вероятности излучательных переходов между мультиплетами ионов эрбия и, как следствие, наблюдается увеличение значения сечения испускания до $7,0 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ для электронного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Глава 4. Исследование кристаллов со структурой шеелита с помощью методов стереоатомного анализа

4.1. Параметры полиэдров Вороного-Дирихле и объёмы перекрываний оболочек атомов в кристаллах со структурой шеелита

Эффективность излучения иона-активатора и термическая устойчивость излучения зависят от положения редкоземельного иона в кристаллической решётке, электрическое поле которой обуславливает штарковское расщепление энергетических уровней примесных атомов. Поскольку спектроскопические свойства редкоземельных ионов зависят от типа кристаллической решётки, необходимо определить влияние таких величин как силы кристаллического поля и симметрия окружения оптических центров на оптические свойства и частоту лазерных переходов. Поэтому, при экспериментальном исследовании структуры кристаллов определяют следующие характеристики: параметры элементарной ячейки, координаты ядер, отвечающих их равновесным положениям и пространственную группу симметрии. Современные методы исследования кристаллических структур позволяют не только выяснить способ взаимного пространственного расположения атомов в кристаллических решётках кристаллов, но и дают возможность с высокой степенью точности измерять значения межъядерных расстояний.

Для решения данной задачи проведен стереоатомный анализ соединений на базе программного комплекса TOPOS [11] – универсального комплекса компьютерных программ для кристаллохимического анализа, объединяющего в себе методы геометрического и топологического анализа структуры кристаллов на основе экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа или нейтронного рассеяния.

Параметры полиэдров Вороного-Дирихле и объёмы пересечений были вычислены с использованием программ Dirichlet и AutoCN, результаты вычислений представлены в таблицах 4.1-4.6.

Таблица 4.1 – Параметры полиэдров Вороного-Дирихле атомов Me (Ca; Sr; Pb; Ba), углы и расстояния до атомов кислорода O в кристаллах со структурой шеелита [111, 112].

	CaWO ₄	SrWO ₄	PbWO ₄	BaWO ₄	CaMoO ₄	SrMoO ₄	PbMoO ₄	BaMoO ₄
R_{CD}	1,444	1,523	1,547	1,618	1,447	1,523	1,540	1,608
V_{VDP}	12,603	14,791	15,499	17,739	12,692	14,795	15,293	17,405
V_{CP}	39,403	45,752	47,791	54,007	39,572	45,610	47,104	52,759
S_{VDP}	30,710	34,057	35,113	38,178	30,819	34,013	34,774	37,595
C_{pac}	0,601	0,608	0,603	0,606	0,614	0,604	0,609	0,604
C_{cov}	2,404	2,329	2,322	2,303	2,346	2,345	2,317	2,325
G_3	0,08142691	0,0812842	0,0812988	0,0811282	0,0812783	0,0813122	0,0812504	0,0810948
$S_{ang\ 1-4}$	12,37	12,14	12,25	11,99	12,04	12,14	12,06	11,93
$Dist_{1-4}$	2,436	2,580	2,613	2,738	2,460	2,575	2,611	2,717
$S_{ang\ 5-8}$	12,60	12,71	12,58	12,54	12,90	12,65	12,73	12,44
$Dist_{5-8}$	2,481	2,610	2,657	2,778	2,472	2,614	2,637	2,764
$S_{ang\ 9-12}$	–	0,14	–	0,47	–	0,21	–	0,63
$Dist_{9-12}$	–	3,873	–	3,930	–	3,834	–	3,852

Таблица 4.2 – Параметры полиэдров Вороного-Дирихле атомов M (W; Mo), углы и расстояния до атомов кислорода O в кристаллах со структурой шеелита [111, 112].

	CaWO ₄	SrWO ₄	PbWO ₄	BaWO ₄	CaMoO ₄	SrMoO ₄	PbMoO ₄	BaMoO ₄
R_{CD}	1,254	1,267	1,267	1,286	1,244	1,264	1,265	1,278
V_{VDP}	8,270	8,526	8,525	8,913	8,067	8,451	8,479	8,733
V_{CP}	14,201	14,953	15,018	16,110	13,950	14,876	14,974	15,857
S_{VDP}	25,335	26,318	26,393	27,708	25,119	26,250	26,363	27,450
C_{pac}	0,360	0,346	0,344	0,332	0,352	0,344	0,342	0,330
C_{cov}	2,538	2,648	2,678	2,941	2,655	2,710	2,715	3,037
G_3	0,0883423	0,0902043	0,0904757	0,0926016	0,0892923	0,0905247	0,0907669	0,0930752
$S_{ang\ 1-4}$	21,72	22,46	22,58	23,19	22,07	22,58	22,66	23,32
$Dist_{1-4}$	1,784	1,779	1,776	1,782	1,757	1,770	1,769	1,766
$S_{ang\ 5-8}$	3,28	2,54	2,42	1,81	2,93	2,42	2,34	1,68
$Dist_{5-8}$	2,905	3,081	3,105	3,314	2,947	3,097	3,119	3,325

Таблица 4.3 – Параметры полиэдров Вороного-Дирихле атомов кислорода O в кристаллах со структурой шеелита [111, 112].

	CaWO ₄	SrWO ₄	PbWO ₄	BaWO ₄	CaMoO ₄	SrMoO ₄	PbMoO ₄	BaMoO ₄
R_{CD}	1,507	1,566	1,581	1,637	1,506	1,564	1,576	1,625
D_{CP}	0,219	0,231	0,260	0,253	0,200	0,217	0,238	0,229
D_{VDP}	0,092	0,124	0,138	0,155	0,097	0,122	0,133	0,148
V_{VDP}	14,326	16,089	16,552	18,384	14,321	16,013	16,401	17,980
V_{CP}	64,778	72,496	74,528	82,659	64,661	72,177	73,856	80,904
S_{VDP}	32,700	35,359	36,044	38,693	32,693	35,262	35,827	38,140
C_{pac}	0,208	0,183	0,177	0,161	0,198	0,181	0,177	0,160
C_{cov}	2,667	2,608	2,603	2,538	2,642	2,593	2,598	2,521
G_3	0,08531077	0,08552837	0,0857094	0,08582431	0,0852879	0,0855012	0,0856129	0,0857769
$S_{ang M1}$	21,72	22,46	22,58	23,19	22,07	22,58	22,66	23,32
$Dist_{M1}$	1,784	1,779	1,776	1,782	1,757	1,770	1,769	1,766
$S_{ang Me1}$	12,37	12,14	12,25	11,99	12,04	12,14	12,06	11,93
$Dist_{Me1}$	2,436	2,580	2,613	2,738	2,460	2,575	2,611	2,717
$S_{ang Me2}$	12,60	12,71	12,58	12,54	12,90	12,65	12,73	12,44
$Dist_{Me2}$	2,481	2,610	2,657	2,778	2,472	2,614	2,637	2,764
$S_{ang O1}$	7,82	7,79	7,84	7,92	7,67	7,92	7,85	8,05
$Dist_{O1}$	2,767	2,899	2,925	3,050	2,787	2,889	2,919	3,025
$S_{ang O2}$	7,82	7,79	7,84	7,92	7,67	7,92	7,85	8,05
$Dist_{O2}$	2,767	2,899	2,925	3,050	2,787	2,889	2,919	3,025
$S_{ang O3}$	6,30	6,19	6,48	5,65	5,91	6,02	6,20	7,99
$Dist_{O3}$	2,879	3,008	3,001	3,212	2,924	3,025	3,029	3,202
$S_{ang M2}$	3,28	2,54	2,42	1,81	2,93	2,42	2,34	1,68
$Dist_{M2}$	2,905	3,081	3,105	3,314	2,947	3,097	3,119	3,325
$S_{ang O4}$	5,71	5,30	5,25	4,68	5,57	5,07	5,08	4,42
$Dist_{O4}$	2,939	3,107	3,141	3,339	2,959	3,131	3,153	3,354
$S_{ang O5}$	5,71	5,30	5,25	4,68	5,57	5,07	5,08	4,42
$Dist_{O5}$	2,939	3,107	3,141	3,339	2,959	3,131	3,153	3,354
$S_{ang O6}$	5,76	6,36	6,14	7,37	6,30	6,75	6,57	5,25
$Dist_{O6}$	3,136	3,233	3,300	3,297	3,094	3,186	3,241	3,241
$S_{ang O7}$	3,90	3,10	2,82	2,36	3,69	3,06	2,91	2,34
$Dist_{O7}$	3,037	3,266	3,346	3,527	3,056	3,260	3,316	3,493
$S_{ang Me3}$	–	0,14	–	0,47	–	0,21	–	0,63
$Dist_{Me3}$	–	3,873	–	3,930	–	3,834	–	3,852

Таблица 4.4 – Величины объемов пересечений атомов Me (Ca; Sr; Pb; Ba) с атомами кислорода O в кристаллах со структурой шеелита, рассчитанные в рамках метода пересекающихся сфер [111, 112].

	CaWO ₄	SrWO ₄	PbWO ₄	BaWO ₄	CaMoO ₄	SrMoO ₄	PbMoO ₄	BaMoO ₄
r_s-r_{s1-4}	–	0,0006	–	0,0002	–	0,0009	–	0,0016
r_s-R_{CD1-4}	1,4004	2,0519	1,1993	2,5734	1,3465	2,0571	1,1861	2,5960
r_s-R_{CD5-8}	1,4244	2,1359	1,2218	2,6428	1,4488	2,1217	1,2516	2,6402
r_s-R_{CD9-12}	–	0,0190	–	0,1384	–	0,0302	–	0,1972
$R_{CD}-R_{CD1-4}$	0,3477	0,3906	0,4156	0,4497	0,3323	0,3882	0,3977	0,4349
$R_{CD}-R_{CD5-8}$	0,4366	0,5042	0,5191	0,5664	0,4467	0,4981	0,5172	0,5412
$R_{CD}-R_{CD9-12}$	–	0,0027	–	0,0068	–	0,0031	–	0,0084

Таблица 4.5 – Величины объемов пересечений атомов кислорода O с атомами Me (Ca; Sr; Pb; Ba) и M (W; Mo) в кристаллах со структурой шеелита, рассчитанные в рамках метода пересекающихся сфер [111, 112].

	CaWO ₄	SrWO ₄	PbWO ₄	BaWO ₄	CaMoO ₄	SrMoO ₄	PbMoO ₄	BaMoO ₄
r_s-r_{sM1}	0,0340	0,0363	0,0376	0,0351	0,1038	0,0954	0,0958	0,0980
r_s-r_{sMe1}	–	0,0006	–	0,0002	–	0,0009	–	0,0016
r_s-R_{CDM1}	0,0005	0,0020	0,0024	0,0044	0,0018	0,0026	0,0029	0,0057
$R_{CD}-r_{sM1}$	1,0654	1,1253	1,1354	1,1911	1,4310	1,4722	1,4805	1,5562
$R_{CD}-r_{sMe1}$	1,4004	2,0519	1,1993	2,5734	1,3465	2,0571	1,1861	2,5960
$R_{CD}-r_{sMe2}$	1,4244	2,1359	1,2218	2,6428	1,4488	2,1217	1,2516	2,6402
$R_{CD}-r_{sM2}$	–	–	–	–	0,0025	–	–	–
$R_{CD}-r_{sMe3}$	–	0,0190	–	0,1384	–	0,0302	–	0,1972
$R_{CD}-R_{CDM1}$	0,6754	0,7559	0,7654	0,8669	0,6849	0,7598	0,7695	0,8640
$R_{CD}-R_{CDMe1}$	0,3477	0,3906	0,4156	0,4497	0,3323	0,3882	0,3977	0,4349
$R_{CD}-R_{CDMe2}$	0,4366	0,5042	0,5191	0,5664	0,4467	0,4981	0,5172	0,5412
$R_{CD}-R_{CDO1}$	0,2791	0,2977	0,3092	0,3229	0,2653	0,2954	0,3010	0,3128
$R_{CD}-R_{CDO2}$	0,2791	0,2977	0,3092	0,3229	0,2653	0,2954	0,3010	0,3128
$R_{CD}-R_{CDO3}$	0,2121	0,2109	0,2233	0,1923	0,1917	0,1993	0,2096	0,3899
$R_{CD}-R_{CDM2}$	0,0354	0,0257	0,0242	0,0186	0,0299	0,0245	0,0233	0,0182
$R_{CD}-R_{CDO4}$	0,2440	0,2421	0,2471	0,2365	0,2287	0,2322	0,2356	0,2192
$R_{CD}-R_{CDO5}$	0,2440	0,2421	0,2471	0,2365	0,2287	0,2322	0,2356	0,2192
$R_{CD}-R_{CDO6}$	0,2728	0,3025	0,3013	0,3713	0,2733	0,3158	0,3102	0,1686
$R_{CD}-R_{CDO7}$	0,0932	0,0713	0,0673	0,0478	0,0813	0,0650	0,0643	0,0411
$R_{CD}-R_{CDMe3}$	–	0,0027	–	0,0068	–	0,0031	–	0,0084

Таблица 4.6 – Величины объемов пересечений атомов М (W; Mo) с атомами кислорода О в кристаллах со структурой шеелита, рассчитанные в рамках метода пересекающихся сфер [111, 112].

	CaWO ₄	SrWO ₄	PbWO ₄	BaWO ₄	CaMoO ₄	SrMoO ₄	PbMoO ₄	BaMoO ₄
r_s-r_{s1-4}	0,0340	0,0363	0,0376	0,0351	0,1038	0,0954	0,0958	0,0980
r_s-R_{CD1-4}	1,0654	1,1253	1,1354	1,1911	1,4310	1,4722	1,4805	1,5562
r_s-R_{CD5-8}	–	–	–	–	0,0025	–	–	–
$R_{CD}r_{s1-4}$	0,0005	0,0020	0,0024	0,0044	0,0018	0,0026	0,0029	0,0057
$R_{CD}R_{CD1-4}$	0,6754	0,7559	0,7654	0,8669	0,6849	0,7598	0,7695	0,8640
$R_{CD}R_{CD5-8}$	0,0354	0,0257	0,0242	0,0186	0,0299	0,0245	0,0233	0,0182

В таблицах 4.1-4.6 приняты следующие обозначения:

Характеристики полиэдра Вороного-Дирихле и координационного полиэдра как единого целого: R_{CD} описанный в пункте 1.5.1 радиус сферического домена, объем которого равен объему полиэдра Вороного-Дирихле; V – объем полиэдра Вороного-Дирихле; D_{CP} и D_{VDP} – соответствующие смещения координационного полиэдра и полиэдра Вороного-Дирихле из геометрического центра тяжести; S – площадь поверхности полиэдра Вороного-Дирихле; C_{pac} – коэффициент упаковки, который определяется как отношение объёма сферы вписанной в полиэдр Вороного-Дирихле (с центром в центральном атоме) к объёму ПВД; C_{cov} – коэффициент покрытия, который переделяется отношение объёма сферы описанной вокруг полиэдра Вороного-Дирихле (с центром в центральном атоме) к объёму ПВД; G_3 – нормализованный безразмерный второй момент инерции полиэдра Вороного-Дирихле, который служит для оценки степени равномерности окружения атома и равномерности структуры в целом. Иными словами, параметр G_3 можно рассматривать как характеристику степени сферичности ПВД. Эта величина вычисляется по формуле [11]:

$$G_3 = \frac{\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z \int_{\Pi(p_i)} r_i^2 dV[\Pi(p_i)]}{\left(\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z V[\Pi(p_i)]\right)^{\frac{5}{3}}}, \quad (4.1)$$

где Z – количество атомов в элементарной ячейке, r_i – расстояние от точки, находящейся на поверхности полиэдра Вороного-Дирихле, до соответствующего атома p_i .

Чем ближе значение G_3 к 0,077, тем равномернее окружение и сферичнее полиэдр Вороного-Дирихле. Значения G_3 для некоторых геометрических тел представлено в таблице 4.5.

Таблица 4.7 – Значения G_3 для некоторых геометрических тел [11].

Тело	G_3
Тетраэдр	0,1040042...
Куб	0,0833333...
Октаэдр	0,0825482...
Гексагональная призма	0,0812227...
Ромбический додекаэдр	0,0787451...
Федоровский кубооктаэдр	0,0785433...
Пентагональный додекаэдр	0,0781285...
Икосаэдр	0,0778185...
Шар	0,0769670...

Характеристики граней полиэдра Вороного-Дирихле: $Dist$ – расстояние между соответствующими атомами; S_{ang} – телесный угол, под которым грань ПВД «видна» из центрального атома. Значение телесного угла грани ПВД определяется отношением площади сегмента, вырезаемого пирамидой, опирающейся на грань, с вершиной в центральном атоме, из сферы единичного радиуса, описанной вокруг центрального атома, к общей площади этой сферы; r_s – радиус Слейтера; r_s-R_{CD} и $R_{CD}-R_{CD}$ – соответствующие объёмы пересечений. Величины указаны в ангстремах Å и кубических ангстремах Å^3 соответственно.

Согласно пункту 1.7, в котором описаны закономерности изменения параметров интенсивности Ω_t в зависимости от симметрии окружения редкоземельного иона, его электроотрицательности и окружающих атомов, ковалентности, длины и жёсткостей химических связей можно проследить некоторые зависимости между параметрами Джадда-Офельта и параметрами полиэдров Вороного-Дирихле. Исходя из результатов работ [42-44], а так же данной работы, в которых указывается связь значения параметра интенсивности Ω_2 , ответственного за сверхчувствительные переходы, с редукцией точечной симметрии окружения редкоземельных ионов, наиболее очевидна зависимость Ω_2

от параметра степени сферичности полиэдра G_3 . Так, параметр интенсивности Ω_2 редкоземельного иона, находящегося в кристаллическом поле, принимает большие значения в средах с большей степенью асимметрии окружения (окружающего электрического поля), в то время как параметр G_3 является мерой сферичности полиэдра Вороного-Дирихле, значение которого тем больше, чем более ассиметрично окружение иона. Следовательно, значение Ω_2 пропорционально значению G_3 .

В статье [113] говорится об обратной зависимости параметра Ω_2 и длины связи лантаноид-кислород. Возможна прямая связь между жесткостью связи и площадью грани S_j , выраженной в процентах телесного угла, но данное предположение не всегда может оказываться верным. Для оценки жесткости среды можно использовать набор силовых констант и данные ИК-спектроскопии. Оценка колебательных амплитуд химических связей пока не представляется возможной.

Зависимость параметра интенсивности Ω_2 от ковалентности связи, как указывалось в конце пункта 3.2, зависит от степени ковалентности связи между редкоземельным ионом и лигандом, в то время как параметр Ω_6 обратно пропорционален ковалентности между лигандом и редкоземельным ионом, что согласуется с работами [42], [43], [94] и [95]. При повышении ковалентности связи также происходит перенос электронной плотности от лиганда к иону Me [114], что приводит к уменьшению R_{CD} лиганда и увеличению R_{CD} иона Me и соответствующим изменениям в объемах пересечений. Далее в работах [31], [42] указывается, что параметры интенсивности Ω_4 и Ω_6 пропорциональны амплитуде колебаний связи М–О. Иными словами, значения параметров Ω_4 и Ω_6 редкоземельного иона обратно пропорциональны жесткости окружающих химических связей.

Теперь представляется возможным найти некоторые теоретические корреляции между степенью ковалентности и радиусом сферического домена. При фиксированной природе атомов X^{m-} , окружающих атомы A^{z+} (m или z равны степени окисления соответствующих атомов), величина R_{CD} атома A

закономерно уменьшается при увеличении его степени окисления, а при фиксированной степени окисления – с ростом электроотрицательности атомов X . Указанное уменьшение R_{CD} атома A можно трактовать как увеличение степени переноса электронной плотности с валентных орбиталей атома A на вакантные орбитали электроноакцепторных атомов X и соответственное уменьшение степени ковалентности связи $A - X$. В работе [115] упоминается, что ион редкоземельного металла, расположенный в кристаллической решетке шеелита, образует восемь связей второго порядка с окружающими его атомами кислорода, поэтому будет логичным предположение, что увеличение/уменьшение радиуса сферического домена иона редкоземельного металла будет больше соответствующего изменения радиуса сферического домена отдельно взятого атома кислорода из его окружения. Для случая, когда ковалентность связи $M-O$ увеличивается (соответственно, должен увеличиваться Ω_2 , и уменьшаться Ω_4 и Ω_6), получаются следующие зависимости: Ω_2 пропорционален R_{CD} , $R_{CD}-R_{CD}$ и обратно пропорционально r_s-R_{CD} , и Ω_4 и Ω_6 обратно пропорциональны R_{CD} , $R_{CD}-R_{CD}$ и пропорциональны r_s-R_{CD} .

4.2. Стереoaтомный анализ кристаллов $CaWO_4$ и $CaMoO_4$ со структурой шеелита при различной величине внешнего давления

Как указывалось в пунктах 1.5.2 и 1.6 полиэдр Вороного-Дирихле некоторого атома представляет собой многогранник, образованный плоскостями, проходящими через середины отрезков, соединяющих этот атом с ближайшим атомным окружением, перпендикулярно этим отрезкам. Таким образом, координационное число атома A в общем случае равно количеству граней его полиэдра Вороного-Дирихле, потому что каждая грань полиэдра отвечает одной вершине координационного полиэдра.

Поскольку каждому атому в кристаллической матрице соответствует некоторый полиэдр Вороного-Дирихле, то структура кристалла в целом может рассматриваться как объединение полиэдров, соприкасающихся общими гранями и заполняющих весь объём кристалла. Поэтому в структурах простых веществ полиэдр Вороного-Дирихле представляет из себя геометрический образ атома в кристаллическом поле определенной симметрии.

Используя закон Вегарда и программный комплекс TOPOS, существует возможность производить расчет характеристик полиэдров Вороного-Дирихле для твердых растворов вольфраматов-молибдатов и по известным зависимостям оценивать значения параметров Джадда-Офельта, из которых уже можно рассчитать интересующие величины. И наоборот, зная, какими свойствами должна обладать лазерная среда, можно по данной цепочке зависимостей примерно определить требуемый состав матрицы. Применение кристаллохимического подхода, основанного на установлении связи состав-структура-свойство, позволяет сократить путь от соединения к материалу, пригодному для изготовления оптических элементов приборов и устройств.

Представление зависимостей в подобном виде поможет быстрее получить новую информацию о связи спектроскопических свойств редкоземельных ионов (выражаемых параметрами интенсивности) от структурных особенностей кристаллических сред (которые можно в удобной форме выразить через соответствующие характеристики параметров полиэдров Вороного-Дирихле). В свою очередь значения параметров полиэдров (объём, степень сферичности) зависят от внешних условий, в которых находятся кристалл. Результаты исследований характеристик полиэдров Вороного-Дирихле и межатомных расстояний от величины внешнего давления, оказываемого на кристаллы CaWO_4 и CaMoO_4 со структурой шеелита, представлены в таблицах 4.7 и 4.8 соответственно.

Таблица 4.8 – Результаты стереоатомного анализа кристаллов CaWO_4 при различной величине внешнего давления, оказываемого на образцы [116].

$Dist.$ Ca–O ₁₋₄ , Å	$Dist.$ Ca–O ₅₋₈ , Å	$r_s - R_{\text{сд}}$ Ca–O ₁₋₄ , Å ³	$r_s - R_{\text{сд}}$ Ca–O ₅₋₈ , Å ³	P , ГПа	$V_{\text{ПВД}}$, Å ³	G_3
2,436	2,481	1,4004	1,4244	<0,1	12,603	0,081426911
2,438	2,479	1,3966	1,4288	<0,1	12,599	0,081415564
2,449	2,479	1,3765	1,4319	<0,1	12,674	0,081348278
2,441	2,478	1,3898	1,4315	<0,1	12,611	0,081390873
2,370	2,484	1,5183	1,3908	1,0	12,163	0,081801347
2,345	2,470	1,5575	1,4007	2,0	11,885	0,081908554
2,331	2,464	1,5789	1,4015	3,1	11,736	0,081948884
2,339	2,426	1,5338	1,4663	4,1	11,499	0,081707641
2,532	2,677	1,3852	1,0032	-	14,640	0,080439746

Таблица 4.9 – Результаты стереоатомного анализа кристаллов CaMoO_4 при различной величине внешнего давления, оказываемого на образцы [116].

$Dist.$ Ca–O ₁₋₄ , Å	$Dist.$ Ca–O ₅₋₈ , Å	$r_s - R_{\text{сд}}$ Ca–O ₁₋₄ , Å ³	$r_s - R_{\text{сд}}$ Ca–O ₅₋₈ , Å ³	P , ГПа	$V_{\text{ПВД}}$, Å ³	G_3
2,451	2,480	1,3673	1,4316	<0,1	12,688	0,081341147
2,460	2,472	1,3465	1,4488	<0,1	12,692	0,081278287
2,451	2,465	1,3610	1,4569	<0,1	12,576	0,081323706
2,432	2,447	1,3820	1,4781	1,0	12,291	0,081343777
2,428	2,431	1,3794	1,5000	2,5	12,131	0,081294000
2,398	2,421	1,4254	1,5014	3,7	11,863	0,081390142
2,393	2,413	1,4291	1,5113	4,2	11,761	0,081377536
2,386	2,399	1,4363	1,5301	5,1	11,606	0,081382938
2,389	2,397	1,4307	1,5324	5,7	11,608	0,081345968
2,448	2,466	1,3668	1,4551	<0,1	12,559	0,081343830

В таблицах 4.8 и 4.9 представлены значения расстояний Ca–O для двух групп атомов кислорода, образующие два разных тетраэдра в кристаллах вольфрамата и молибдата кальция, значения их объёмных пересечений, значения объёмов полиэдров Вороного-Дирихле атомов Ca, степень их сферичности G_3 и величина внешнего давления, оказываемого на кристалл. Все значения имеют соответствующие размерности длины, объёма и давления, выраженные в ангстремах, кубических ангстремах и гигапаскалях, за исключением G_3 , который является безразмерным.

Из вычисленных значений стереоатомных параметров следует выделить некоторые зависимости одних значений от других. На рисунках 4.1 и 4.2 представлены графики зависимостей степени сферичность полиэдра Вороного-

Дирихле от среднего расстояния атома кальция до атома кислорода в кристаллах вольфрамата и молибдата кальция. На рисунках 4.3 и 4.4 отображены зависимости значений объёмов пересечений $r_s - R_{CD}$ от среднего расстояния атома кальция до атома кислорода. На рисунках 4.5 и 4.6 представлены графики зависимостей объёмов полиэдров Вороного-Дирихле от величины оказываемого внешнего давления на кристаллы CaWO_4 и CaMoO_4 .

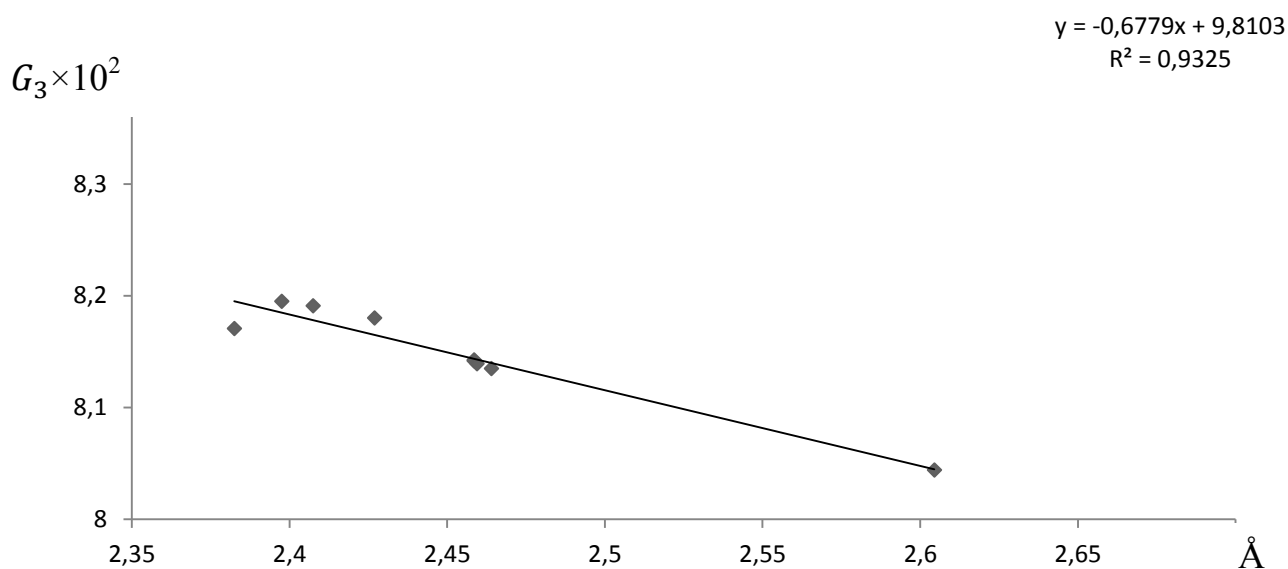


Рисунок 4.1 – Зависимость степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атомов кальция от среднего расстояния между ними и атомами кислорода в кристалле CaWO_4 в диапазоне давлений от $<0,1$ до $4,1$ Гпа [116].

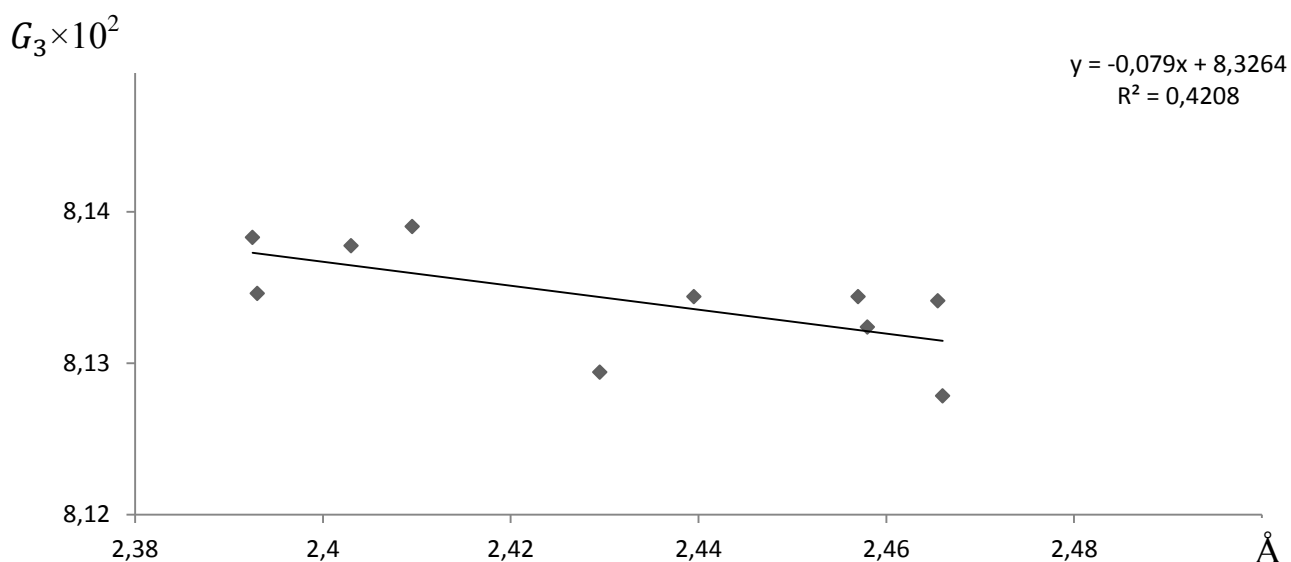


Рисунок 4.2 – Зависимость степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атомов кальция от среднего расстояния между ними и атомами кислорода в кристалле CaMoO_4 в диапазоне давлений от $<0,1$ до $5,7$ Гпа [116].

В кристалле CaWO_4 наблюдается линейная зависимость G_3 от среднего расстояния Ca–O с небольшими отклонениями от линии тренда (около 2%) с резким падением величины степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атома Ca с ростом расстояния между атомами. Похожая картина наблюдается в кристалле CaMoO_4 . Однако можно отметить плавное изменение G_3 от расстояния между атомами.

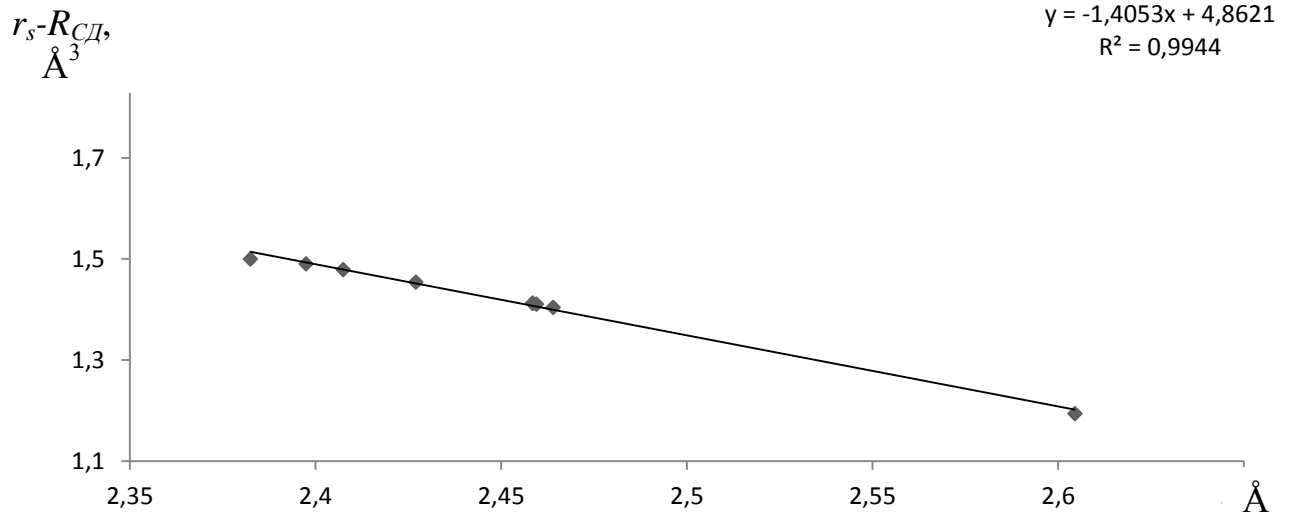


Рисунок 4.3 – Зависимость величин объемных пересечений между атомами кальция и атомами кислорода от среднего расстояния между ними в кристалле CaWO_4 в диапазоне давлений от <0,1 до 4,1 Гпа [116].

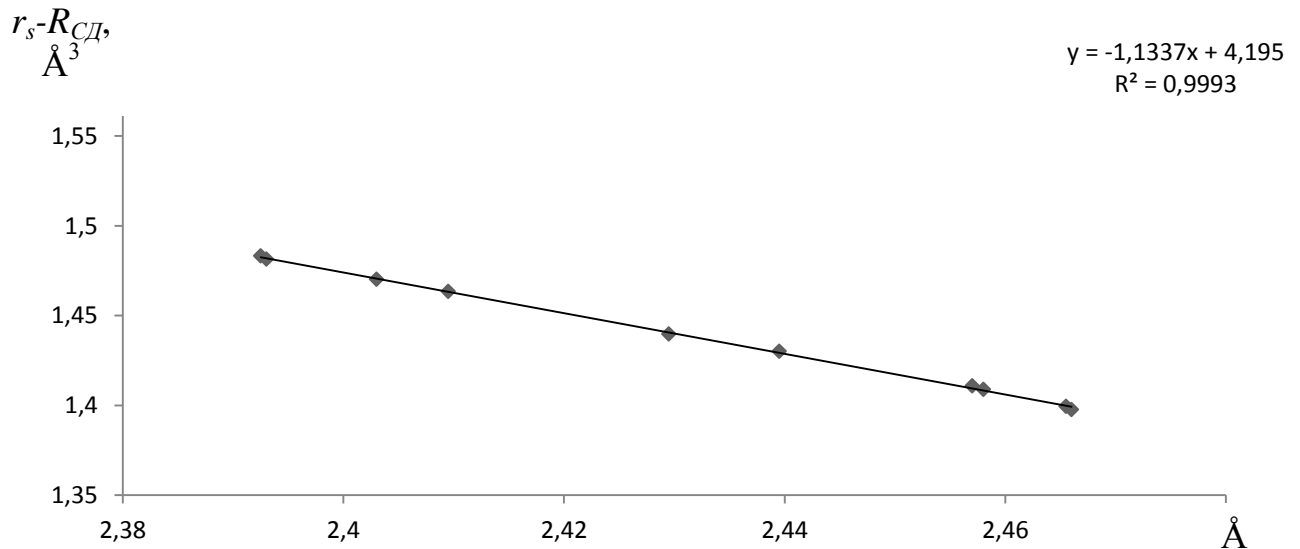


Рисунок 4.4 – Зависимость величин объемных пересечений между атомами кальция и атомами кислорода от среднего расстояния между ними в кристалле CaMoO_4 в диапазоне давлений от <0,1 до 5,7 Гпа [116].

Как видно из рисунков 4.3 и 4.4, представленные зависимости величин объёмных пересечений $r_s - R_{сд}$ атомов кальция с атомами кислорода от среднего расстояния между ними являются линейными, без существенных отклонений от интерполяционной линии тренда.

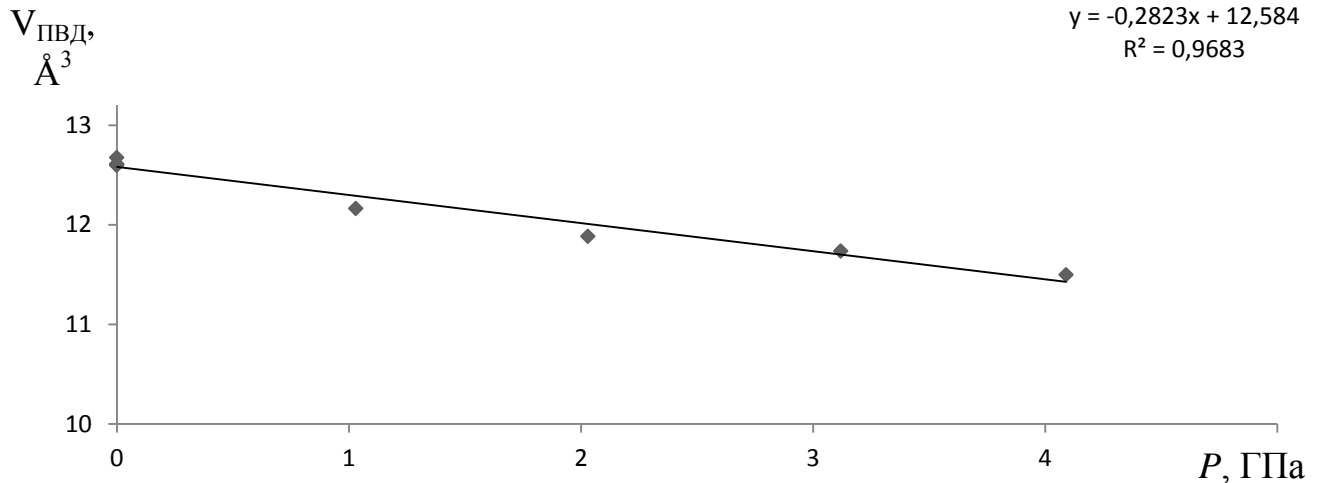


Рисунок 4.5 – Зависимость объёмов полиэдров Вороного-Дирихле атомов Ca от величины внешнего давления, оказываемого на кристалл CaWO_4 в диапазоне давлений от <0,1 до 4,1 ГПа [116].

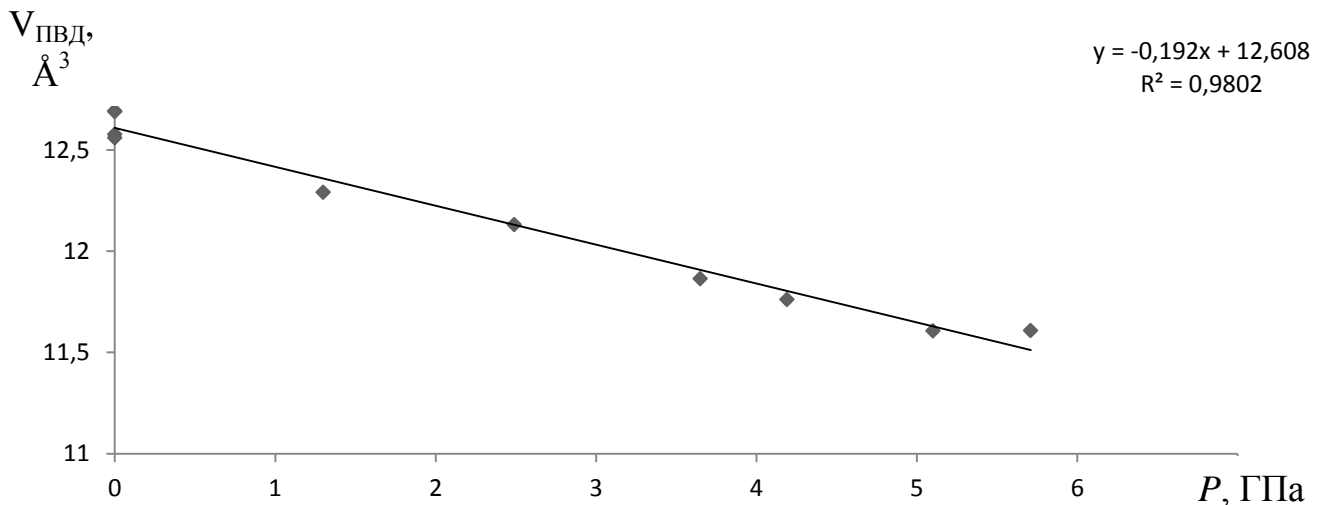


Рисунок 4.6 – Зависимость объёмов полиэдров Вороного-Дирихле атомов Ca от величины внешнего давления, оказываемого на кристалл CaMoO_4 в диапазоне давлений от <0,1 до 5,7 ГПа [116].

Объёмы полиэдров Вороного-Дирихле атомов кальция в кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 обратны пропорциональны величине внешнего всестороннего давления, оказываемого на кристаллы, и находятся в линейной зависимости от величины этого давления. Линейная зависимость наблюдается до давления порядка 6 ГПа.

4.3. Выводы

Рассчитаны параметры полиэдров Вороного-Дирихле для атомов Ca, Sr, Pb, Ba, W, Mo и O находящихся в кристаллической решётке вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита тетрагональной сингонии и вычислены объёмы пересечений внешних электронных оболочек этих атомов в рамках метода пересекающихся сфер. Так же проанализированы зависимости стереоатомных параметров атомов кальция и кислорода в кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 при величине внешнего давления до 5,7 ГПа, оказываемого на кристалл. В результате исследований установлено, что:

1. Зависимость степени сферичности полиэдров Вороного-Дирихле атомов кальция в кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 от среднего расстояния между ними и атомами кислорода в диапазоне внешнего давления от 0,1 до 5,1 ГПа, оказываемого на кристалл, носит линейный характер. В кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 параметр G_3 имеет значение 0,080439746 и 0,081278287 при давлении <0,1 ГПа, 0,081948884 и 0,081382938 при давлениях 3,1 и 5,1 ГПа.
2. Объёмы пересечений электронных оболочек атомов кальция с электронными оболочками атомов кислорода линейно возрастают при уменьшении среднего расстояния между ними в кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 с увеличением внешнего давления от 0,1 до 5,7 ГПа. При давлении 0,1 ГПа в кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 объёмы пересечений $r_s - R_{\text{сд}}$ составляют 1,3852 и 1,3465 Å^3 с ближайшим, 1,0032 и 1,4488 Å^3 с дальним кислородным тетраэдром, при давлении 4,1 и 5,7 ГПа объёмы пересечений $r_s - R_{\text{сд}}$ составляют 1,5338 и 1,4307 Å^3 с ближним, 1,4663 и 1,5324 Å^3 с дальним кислородным тетраэдром соответственно.
3. Объёмы полиэдров Вороного-Дирихле атомов кальция в матрице CaMeO_4 со структурой шеелита обратно пропорционален величине внешнего давления, оказываемого на кристалл, в диапазоне от 0,1 до 5,7 ГПа. В кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 объёмы полиэдров Вороного-Дирихле имеют значения 12,674 и 12,692 Å^3 при давлении 0,1 ГПа, 11,499 и 11,608 Å^3 при давлениях 4,1 и 5,7 ГПа соответственно.

Заключение

В результате выполнения работы исследованы спектроскопические и люминесцентные характеристики оптических монокристаллов SrWO_4 и SrMoO_4 , активированных ионами неодима (Nd^{3+}), а так же монокристаллов PbWO_4 , активированные ионами эрбия (Er^{3+}). Проведён стереоатомный анализ монокристаллов вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита с использованием метода полиэдров Вороного-Дирихле и метода пересекающихся сфер для атомов Ca, Sr, Pb, Ba, W, Mo и O, вычислены объёмы пересечений внешних электронных оболочек атомов, объёмы их полиэдров Вороного-Дирихле и их степени сферичности. Произведён сравнительный анализ вычисленных параметров, в результате которого выявлено, что:

1. В кристаллах $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат.2% и $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2% вычислены, с учётом отражений на гранях образцов, параметры интенсивности Ω_2 , которые равны 12,71 и 11,17 соответственно и параметра спектроскопического качества X , который имеет значения 1,07 и 0,86. Видно, что соактивация танталом уменьшает значение параметра Ω_2 ионов неодима приблизительно на 12%, в то время как параметр X уменьшается на 19%. Таким образом, использование тантала (Ta^{5+}) в качестве соактиваторной примеси, компенсирующей избыточный электрический заряд, образующийся при легировании монокристаллов SrWO_4 трёхвалентными ионами неодима Nd^{3+} , не оказывает заметного негативного влияния на спектроскопические характеристики исследуемых кристаллов.
2. В кристаллах со структурой шеелита изменение сверхчувствительности внутрицентровых межмультиплетных переходов $f-f$, возможность появления которых обусловлена динамической поляризацией решётки и нечётной частью потенциала кристаллического поля, объясняется понижением симметрии локального окружения примесных ионов ниже S_4 .
3. Впервые для ионов неодима (Nd^{3+}), находящихся в матрице SrWO_4 соактивированной ионами тантала (Ta^{5+}) для компенсации избыточного электрического заряда, вычислены коэффициенты ветвления люминесценции β с

уровня ${}^4F_{3/2}$, которые составляют 41,3; 48,5 и 9,7% на соответствующие уровни ${}^4I_{9/2; 11/2; 13/2}$, радиационное время жизни τ_r , равное 234×10^{-6} с, а так же сечение вынужденного излучения σ_p , равное $1,9 \text{ см}^2$, и скорость перехода $A = 1564 \text{ с}^{-1}$ между уровнями ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Сравнивая кристалл состава $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2% с $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2%, выявлено, что соактивация ионами тантала для уровня ${}^4F_{3/2}$ понижает квантовую эффективность η на 4%, вследствие увеличения вероятности электронных переходов между энергетическими уровнями неодима, безызлучательно переходящих на уровень ${}^4I_{15/2}$.

4. Обнаружено, что в монокристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 для атомов кальция наблюдаются линейное изменение объёма полиэдра Вороного-Дирихле $V_{\text{ПВД}}$ от 12,674 и 12,692 Å^3 до 11,499 и 11,608 Å^3 , их степени сферичности G_3 от 0,080439746 и 0,081278287 до 0,081948884 и 0,081382938, величины объёмных пересечений типа $r_s\text{-}R_{\text{CD}}$ от 1,3852 и 1,3465 Å^3 с ближайшим, 1,0032 и 1,4488 Å^3 с дальним кислородным тетраэдром до 1,5338 и 1,4307 Å^3 с ближайшим, 1,4663 и 1,5324 Å^3 с дальним кислородным тетраэдром в диапазоне давлений от <0,1 до 5,7 ГПа соответственно.

Список цитированной литературы

1. Лебедев В.А. Спектрально-люминесцентные свойства боратов и силикатов редких земель – активных сред твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона: дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.07 / В.А. Лебедев; Кубан. гос. ун-т. – Краснодар, 2001. – 273 С.
2. Воронько Ю.К. Исследование взаимодействия ионов неодима в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , (тип I). / Ю.К. Воронько, В.В. Осико, И.А. Щербаков // ЖЭТФ. – 1969. – Т.55. – №5(11). – С. 1598-1611.
3. Прямые измерения квантового выхода люминесценции с метастабильного состояния ${}^4\text{F}_{3/2} \text{Nd}^{3+}$ в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. / Е.М. Дианов, А.Я. Карасик, В.Б. Неуструев и др. // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 224. – №1. – С. 64-73.
4. Каминский А.А. Поглощение, люминесценция, индуцированное излучение и кристаллическое о расщепление уровней ионов Nd в кристалле YVO_4 . / А.А. Каминский, Г.А. Боголюбова, Л. Ли // Известия АН СССР. Сер. неорг. материалы. – 1969. – Т. 5. – №4. – С. 673-690.
5. Прямое измерение скорости безызлучательной релаксации и спектры люминесценции с уровней ионов ${}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}+{}^2\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$ ионов Nd в лазерных кристаллах LaF_3 , SrF_2 и YAlO_3 . / Т.Т. Басиев, А.Ю. Дергачев, Е.О. Кирпиченкова и др. // Квантовая электроника. – 1987. – Т. 14. – №10. – С. 2021-2033.
6. Теоретическое моделирование и экспериментальное исследование YAG:Yb – лазера на тонком диске с диодной накачкой / К. Контаг, М. Каршевский, К. Стивен и др. // Квантовая электроника. – 1999. – Т. 28. – №2. – С. 139-146.
7. Перестраиваемое стимулированное изучение ионов Сг и эффект самоумножения частоты генерации в ацентричных кристаллах со структурой Са-галогерманата. / А.А. Каминский, А.П. Шкадаревич, Б.В. Миль и др. // Известия АН СССР. – 1988. – Т.24. – №64. – С.690-692.

8. Лазерные характеристики кристаллов форстерита Mg_2SiO_4-Cr / А.Е. Кимаев, М.В. Коршик, М.Г. Лифшиц и др. // Оптика и спектроскопия. – 1991. – Т.70. – С. 711-712.
9. Басиев Т.Т. Безызлучательный перенос энергии с высоко лежащих сильно потушенных мультиплетов иона Nd^{3+} в лазерном кристалле LaF_3 . / Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский // ЖЭТФ. – 1989. – Т.96. – №6(12). – С. 1965-1983.
10. Крамущенко Д.Д. Использование методов ЭПР для исследования и диагностики материалов, перспективных для применений в квантовой электронике: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Д.Д. Крамущенко; ФТИ им. А.Ф. Иоффе. – СПб., 2013. – 113 С.
11. Серёжкин В.Н. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов / В.Н. Серёжкин, Д.В. Пушкин. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2004. – 64 С.
12. Optical spectroscopy of $SrWO_4:Nd^{3+}$ single crystals / F. Cornacchia, A. Toncelli, M. Tonelli et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 16. – № 39. – P. 6867-6876.
13. О кристаллохимии изоморфных замещений в молибдатах и вольфраматах двухвалентных металлов / Л.Н. Демьянец, В.В. Илюхин, А.В. Чичагов и др. // Неорганические материалы. – 1967. – № 3. – С. 2221-2234.
14. Воронина И.С. Выращивание и исследование монокристаллов молибдатов и вольфраматов кальция, стронция и бария для ВКР-лазеров: дис. канд. физ.-мат. наук: 05.27.06 / И.С. Воронина; институт общей физики им. А.М. Прохорова. – М., 2006. – 149 С.
15. Савон А.Е. Оптические и люминесцентные свойства молибдатов при возбуждении синхронным излучением в области фундаментального поглощения: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / А.Е. Савон; МГУ им. М.В. Ломоносова. – М., 2012. – 237 С.
16. Мамыкин Н.С. Плотность монокристаллов вольфраматов и молибдатов / Н.С. Мамыкин, Н.А. Батраков // Тр. Уральского политехнического института. – 1966. – № 150. – С. 101-111.

17. Рябцев Н.Г. «Материалы квантовой электроники» / под ред. Е.А. Верного, М.: Советское радио, 1972. – 382 С.
18. Cockayne B. Scheelite structures: single crystal growth and transmission data / В. Cockayne, J.D. Ridley. // Nature. – 1964. – Vol. 203. – P. 1054-1055.
19. Каминский А.А. Неорганические лазерные материалы с ионной структурой. / А.А. Каминский, В.В. Осико // Изв. АН СССР. – Неорг. Материалы. – 1967. – Т.3. – №3. – 441-443.
20. Каминский А.А. Лазерные кристаллы / А.А. Каминский. – М.: Наука, 1975. – 256 С.
21. А.К. Chaunan // J.Crystal Growth. – 2003. – Vol. 254. – P. 418-422.
22. Growth and characterization of crack-free scheelite calcium molybdate single crystal fiber / L.B. Barbosa, D. Reyes Ardila, C. Cusatis etc. // Journal of Crystals Growth. – 2002. – Vol. 23. – P. 327-332.
23. Кузьмичева Г.М. Структурная обусловленность свойств Часть III. Кристаллохимия лазерных кристаллов / Г.М. Кузьмичева – М.: МИТХТ. – 2004. – 80 С.
24. Блатов В.А. Координационные числа атомов / В.А. Блатов, В.Н. Серёжкин // Химия Соросовский Образовательный Журнал – 1999. – № 7. – С. 91-97.
25. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений / М.А. Порай-Кошиц. – М.: Высшая школа, 1989. – 192 С.
26. Исаев В.А. Синтез, оптические спектры и стереоатомный анализ структуры сложных халькогенидов, активированных фторидов и оксидов: дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.07 / В.А. Исаев; Кубан. гос. ун-т. – Краснодар, 2009. – 265 С.
27. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон. – М.: Мир, 1977. – 471 С.
28. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400 С.
29. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 С.
30. Конвей Дж. Упаковки шаров, решетки и группы Т. 1, 2. / Дж. Конвей, Н. Слоэн. – М.: Мир, 1990. – 415 С.

31. Jorgensen C.K. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding / C.K. Jorgensen, R. Reisfeld // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1983. – Vol. 93. – P. 107-112.
32. Бабаджанян В.Г. Вычисление силы линий межштарковских электродипольных переходов в легированных одноосных кристаллах / В.Г. Бабаджанян, Г.Г. Демирханян // *Известия НАН Армении*. – 2006. – Т. 41. – №1. – С. 45-49.
33. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B.R. Judd // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 127. – P. 750-762.
34. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G.S. Ofelt // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519.
35. Carnell W.T. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. / W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne // *J. Chem. Phys.* – 1965 – Vol. 42. – № 11. P. 3797-3806.
36. Edmonds A.R. Angular momentum in quantum mechanics / A.R. Edmonds. – Princeton: Princeton university press, 1957. – 146 P.
37. Carlson E.H. The State of the Nd^{3+} Ion as Derived from the Absorption and Fluorescence Spectra of $NdCl$ and Their Zeeman Effects // E.H. Carlson, G.H. Dieke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1961. – Vol. 34. – P. 1602-1616.
38. Judd B.R. A crystal field of icosahedral symmetry / B.R. Judd // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1957. – Vol. 241. – № 1224. – P. 122-131.
39. Пржевуский А.К. Конденсированные лазерные среды / А.К. Пржевуский, Н.В. Никоноров. – СПб: «СПбГУ ИТМО», 2009. – 147 С.
40. Griffith J.S. Some investigations in the theory of open-shell ions / Griffith J.S. // *Molecular Physics*. – 1960. – Vol. 3. – P. 457-475.
41. Thermal and optical properties of Nd^{3+} : $SrWO_4$: a potential candidate for eye – safe 1.517 μm Raman lasers / G. Jia, C. Tu, A. Brenier etc. // *Appl. Phys. B*. – 2005. – Vol. 81. – P. 627-632.
42. Reisfeld R. Excited state phenomena in vitreous materials / R. Reisfeld, C.K. Jorgensen // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – 1987. – Vol. 9. – P. 1-90.

43. Peacock R.D. The intensities of lanthanide $f \leftarrow f$ transitions / R.D. Peacock // *Rare Earths: Structure and Bonding*. – 1975. – Vol. 22. – P. 83-122.
44. Judd B.R. Ionic transitions hypersensitive to environment / B.R. Judd // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 70. – P. 4830-4833.
45. Takebe H. Correlation between radiative transition probabilities of rare-earth ions and composition in oxide glasses / H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1994. – Vol. 178. – P. 58-63.
46. Современная кристаллография / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. – М. Наука 1980. – Т. 3. – 407 С.
47. Active Raman media: $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$, $\text{BaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Growth and characterization / I.S. Voronina, L.I. Ivleva, T.T. Basiev etc. // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 5. – P. 887-892.
48. Growth and characterization of large SrMoO_4 crystals / Li Zhen, W. Jiyang, Z. Huaijin etc. // *J. Crystal Growth*. – 2011. – Vol. 318. – P. 679-682.
49. Growth of optically homogeneous BaWO_4 single crystals for Raman lasers / L.I. Ivleva, I.S. Voronina, P.A. Lykov etc. // *J. Crystal Growth*. – 2007. – Vol. 304. – P. 108-113.
50. Анненков А.Н. Разработка технологии массового производства радиационно-стойких монокристаллических сцинтилляторов вольфрамата свинца: дис. канд. техн. наук: 0.5.27.06 / А.Н. Анненков; ФГУ ВНИИСИМС Министерства Природных Ресурсов. – М., 2005. – 145 С.
51. Ивлева Л.И. Многофункциональные оптические среды на основе оксидных монокристаллов сложного состава, выращиваемых из расплава: дис. док. физ.-мат. наук: 05.27.06 / Л.И. Ивлева; институт общей физики им. А.М. Прохорова. – М., 2007. – 287 С.
52. Chauhan A.K. Czochralski growth and radiation hardness of BaWO_4 Crystals / A.K. Chauhan // *J. Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 254. – P. 418-422.

53. 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. – Т. 2. – С. 27-33.
54. Qiang X. Heat transfer and interface inversion during the Czochralski growth of yttrium aluminum garnet and gadolinium gallium garnet / X. Qiang, J. Derby Jeffrey // J. Crystal Growth. – 1994. – Vol. 139. – P. 147-157.
55. Numerical simulation of the Czochralski growth process of oxide crystals with a relatively thin optical thickness / A. Hayashi, M. Kobayashi, C. Jing etc. // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2004. – Vol. 47. – P. 5501-5509.
56. Лебедев А.В. Синтез, структурные и спектроскопические исследования вольфрамов и молибдатов стронция и бария как активных ВКР-сред: дис. канд. физ. – мат. Наук: 17.06.13 / А.В. Лебедев; Кубан. гос. ун-т. – Краснодар, 2013. – 119 С.
57. Особенности выращивания номинально чистых и легированных неодимом монокристаллов вольфрамата стронция / В.А. Исаев, Б.А. Игнатъев, А.В. Лебедев и др. // Научный журнал КубГАУ. – 2012 – Т. 5. – № 79. – С. 1-12.
58. Электронный парамагнитный резонанс неодима в шеелитовых структурах CaMoO_4 / И.Н. Куркин, Л.И. Поткин, М.И. Самойлович и др. // Журнал Структурной химии. – 1965. – № 6. – С. 464-465.
59. Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses / H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, M. Bettinelli et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 240. – P. 66-78.
60. Электронный парамагнитный резонанс гадолиния в монокристаллах молибдата бария / М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович, Л.И. Поткин и др. // ФТТ. – 1966. – № 8. – С. 2338-2339.
61. Bridgman crystal growth and spectral properties of Er^{3+} doped PbWO_4 as stimulated Raman crystals / Wei Xiong, Liang Chen, Feiyun Guo etc. // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34. – P. 1246-1250.

62. Процессы релаксации возбуждения метастабильных уровней редкоземельных ионов в кристаллах / Т.Т. Басиев, Ю.К. Воропько, Т.Г. Мамедов, и др. // Спектроскопия кристаллов. – М., 1975. – С.155-184.
63. Зверев Г.М. Безызлучательная передача энергии возбуждения между трехвалентными редкоземельными ионами в кристаллах / Г.М. Зверев, И.И. Куратов, А.М. Онищенко // Спектроскопия кристаллов. – М., 1975. – С.184-192.
64. Исследование механизмов безызлучательной релаксации с метастабильного состояния ${}^4F_{3/2} Nd^{3+}$ при высоких содержаниях активатора. / Ю.К. Воронько, Т.Г. Мамедов, В.В. Осико и др. // ЖЭТФ. – 1976. – Т.71. – №2(8). – С. 478-501.
65. Кондон Е. Теория атомных спектров. / Е. Кондон, Г. Шортли. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 438 С.
66. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов / С.Э. Фриш. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. – 641 С.
67. Van Vleck J.H. The puzzle of rare-earth spectra in solids // J. H. Van. Vleck // J. Phys. Chem. – 1937. – Vol. 41. – № 1. – P. 67-80.
68. Ландсберг Г.С. Оптика / Г.С. Ландсберг. – М.: Физматлит, 2003. – 848 С.
69. Walsh B.M. Judd-Ofelt theory: principles and practices / B.M. Walsh // Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing. – 2006. – Vol. 231. – P. 403-433.
70. Spectroscopy of a new laser garnet $Lu_3Sc_2Ga_3O_{12}: Nd^{3+}$ / A. A. Kaminski, G. Boulon, M. Buoncristian et al. // Phys. Stat. Sol. – 1994. – Vol. 141. – P. 471-494.
71. Preparation, structure, and spectroscopic properties of Nd^{3+} : $(La_{1-x}Lu_x)_3(Lu_{1-y}Ga_y)_2Ga_3O_{12}$ crystals / Т.Н. Allik, S.A. Stewart, D.K. Sardar et al. // Physical Review. – 1988. – Vol. 37. – № 16. – P. 9129-9139.
72. Kaminskii A.A. Laser crystals: their physics and properties / A.A. Kaminskii. – Springer, 1990. – 456 P.
73. Каминский А.А. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров / А.А. Каминский, Б.М. Антипенко – М., 1989. – 270 С.

74. Анизотропия люминесцентных свойств лазерных кристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ с ионами Nd^{3+} / А.А. Каминский, С.Э. Саркисов, А.А. Павлюк и др. // Известия АН СССР. Сер. неорг. материалы. – 1980. Т.16. – №4. – С. 720-727.
75. Дорошенко М.Е. Активные среды спектрально позиционированных лазеров ИК диапазона: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / М.Е. Дорошенко; институт общей физики им. А.М. Прохорова. – М., 2005. – 189 С.
76. Spectroscopic properties of Er^{3+} transitions in SrWO_4 crystal / G. Jia, C. Tu, J. Li et al. // Journal Of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98. – P. 1-7.
77. Параметры интенсивности ионов неодима в кристаллах вольфраматов стронция / В.А. Исаев, А.В. Скачедуб, В.А. Клименко и др. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2013. – Т. 1. – С. 32-41.
78. Agamalyan N.R. Intensities of Optical Transitions of Er^{3+} Ions in a PbMoO_4 Crystal / N.R. Agamalyan, R.B. Kostanyan, T.V. Sanamyan // Optics and Spectroscopy. – 2001. – Vol. 90. – №6. – P. 87-830.
79. Thermal and optical properties of Tm^{3+} : SrMoO_4 crystal / Xinghua Ma, Zhenyu You, Zhaojie Zhu et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 465. – P. 406-411.
80. Параметры интенсивности ионов неодима в кристаллах молибдата стронция / В.А. Исаев, А.В. Скачедуб, В.А. Клименко и др. // Научный журнал КубГАУ. – 2013. – Т. 7. – № 91. – С. 1-18.
81. Интенсивность $f-f$ переходов редкоземельных ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната / И.А. Белова, Ф.А. Больщиков, Ю.К. Воронько и др. // физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 9. – С. 1552-1558.
82. Kaminskii A.A. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes / A.A. Kaminskii – CRC – Press, 1996. – 592 P.
83. Kaminskii A.A. Analysis of spectral line intensities of TR^{3+} ions in crystal systems / A.A. Kaminskii, L. Li // Phys. Status Solidi A. – 1974. – Vol. 26. – P. 593-598.

84. Kaminskii A.A Spectroscopic quality of laser media with Nd^{3+} and Pm^{3+} ions / A.A. Kaminskii, L. Li // Zh. Tekh. Fiz. – 1975. – Vol. 1. – P. 567-571.
85. Клименко В.А. Исследование спектроскопических характеристик монокристаллов со структурой шеелита и граната, активированных ионами Nd^{3+} / В.А. Клименко, А.В. Скачедуб, В.А. Исаев // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы Всероссийской конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2015. – С. 249-254.
86. Spectroscopic, optical and thermomechanical properties of Neodymium and chromium – doped gadolinium scandium gallium garnet / W.F. Krupke, M.D. Shinn, J.E. Marion etc. // J. Opt. Soc. Am. B. – 1986. – V. 3. – № 1. – P. 102-114.
87. Correlation between ^{151}Eu Mössbauer isomer shift and Judd-Ofelt Ω_6 parameters of Nd^{3+} ions in phosphate and silicate laser glasses / S. Tanabe, T. Hanada, T. Ohyagi etc. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – № 14. – P. 10591-10594.
88. Рябочкина П.А. Интенсивности сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов в оксидных лазерных кристаллах: дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.07 / П.А. Рябочкина; Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева. – Саранск, 2012. – 365 С.
89. Малов А.В. Спектрально-люминесцентные и структурные свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами Er^{3+} : дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.В. Малов; Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева. – Н. Новгород, 2009. – 128 С.
90. Spectroscopic study of floating zone technique - grown Nd^{3+} - doped CaMoO_4 / L.H.C. Andrade, D.R. Ardila, L.B. Barbosa et al. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 29. – P. 55-64.
91. Effect of annealing treatment on spectroscopic properties of a Nd^{3+} – doped PbWO_4 single crystal / Y. Chen, Y. Lin, Z. Luo et al // J. Opt. Soc. Am. B. – 2005. – Vol. 22. – № 4. – P. 898-904.
92. Shannon R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Previt // Acta Crystallografia B. – 1969. – Vol. 25. – № 5. – P. 925-946.

93. Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов / Л.Н. Лимаренко, Ф.П. Алексеев, М.В. Пашковский и др. – Львов: Высшая школа, 1978. – 160 С.
94. Ebendorff-Heidepriem H. Tb³⁺ *f-d* absorption as indicator of the effect of covalency on the Judd-Ofelt Ω_2 parameter in glasses / H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrh // *Journal of Non – Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 248. – P. 247-252.
95. Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ in fluoride phosphate and phosphate glasses / H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrh, M. Bettinelli et al. // *Journal of Non – Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 240. – P. 66-78.
96. Зверев П.Г. ВКР активные кристаллы и разработка ВКР преобразователей на их основе: дис. д-р. физ.-мат. наук: 01.04.21 / П.Г. Зверев; Институт спектроскопии РАН. – Троицк, 2013. – 328 С.
97. Концентрационная зависимость параметров интенсивности ионов неодима в кристаллах вольфраматов стронция и свинца / В.А. Исаев, Г.Ф. Копытов, А.В. Скачедуб и др. // *Научный журнал КубГАУ*. – 2014. – Т. 5. – № 99. – С. 1-11.
98. Spectroscopic and laser investigations of Nd³⁺: SrWO₄ Raman crystal / P.G. Zverev, A.V. Nekhoroshikh, O.K. Alimov etc. // *Advanced Optoelectronics and Lasers*. – 2004. – Vol. 5582. – P. 88-97.
99. Spectroscopic properties of self-excited Raman scattering of the Nd³⁺: SrMoO₄ crystal / H. Lin, S. Feng, W. Cong-Shang et al. // *Acta Physica Sinica* – 2007. – Vol. 56. – № 3. – P. 1751-1757.
100. Скачедуб А.В. Параметры интенсивности ионов эрбия в кристаллах вольфрамата свинца / А.В. Скачедуб, В.А. Клименко // *Научный журнал КубГАУ*. – 2013. – Т 5. – № 89. – С. 1-18.
101. Visible up-conversion luminescence in Er³⁺-doped PbWO₄ single crystals / Yanlin Huang, Hyo Jin Seo, Yu Yang etc. // *Materials Chemistry and Physics* – 2005. – Vol. 91. – P. 424-430.
102. Huang Y. Luminescence enhancement of Er³⁺ ions and energy transfer in PbWO₄ single crystals / Y. Huang, X. Feng // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 36. – P. 1783-1788.

103. Nunez L. Polarization effects on the line-strength calculations of Er^{3+} -doped LiNbO_3 / L. Nunez, G. Lifante, F. Cusso // *Appl. Phys. B.* – 1996. – Vol. 62. – P. 485-491.
104. Скачедуб А.В. Исследование концентрационной зависимости параметров интенсивности ионов эрбия в кристаллах вольфрамата свинца / А.В. Скачедуб, В.А. Клименко // *Материалы 10 международной конференции “Новейшие научные достижения”*. – София: Бял ГРАД-БГ ООД. – 2014. – С. 69-72.
105. Якимова И.О. Люминесценция кристаллов вольфраматов двухвалентных элементов и свинца: дис. канд. физ. – мат. Наук: 20.11.2008 / И.О. Якимова; Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов». – М., 2008. – 169 С.
106. Room-temperature 1.53 μm emission in Er^{3+} -doped PbWO_4 single crystals / Y. Huang, H. Jin Seo, W. Zhu et al. // *Phys. Stat. Sol.* – 2005. – Vol. 202. – № 3. – P. 462-468.
107. Growth and spectroscopic characterization of Er^{3+} : CaWO_4 / F. Cornacchia, A. Toncelli, M. Tonelli et al. // *Journal Of Applied Physics.* – 2007. – Vol. 101. – P. 1-7.
108. Spectral intensities and up-conversion Luminescence of Er^{3+} , Yb^{3+} : BaWO_4 , Crystal / Z. Jingcun, X. Liyan, L. Xiao et al. // *Journal Of Rare Earths.* – 2007. – Vol. 25. – P. 578-584.
109. Aghamalyan N.R. Optical absorption and spectroscopic characterization of Er^{3+} ions in lead molybdate crystals // N.R Aghamalyan, R.B Kostanyan, T.V Sanamyan // *Journal Of Physics: Condensed Matter.* – 2001. – Vol. 13. – P. 6585-6594.
110. J-O Analysis of Spectral Properties of Er^{3+} : CaMoO_4 Crystal / R. Zhuang, J. Zhang, G. Nai et al. // *Journal of Longyan University.* – 2010. – Vol. 10. – P. 1-11.
111. Исаев В.А. Стереoaтомный анализ монокристаллов щелочных и щелочноземельных металлов / В.А. Исаев, А.В. Скачедуб, В.А. Клименко // *Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы Всероссийской конференции*. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2014. – С. 204-209.

112. Исаев В.А. Спектроскопические свойства кристаллов со структурой шеелита, активированных неодимом, и стереоатомный анализ их структуры / В.А. Исаев, А.В. Скачедуб, В.А. Клименко // Коллективная монография. Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий / Авторская редакция. – Краснодар: ЦНТИ, 2013. – С. 271-276.
113. Judd-Ofelt analysis of lanthanide doped silica-PEG hybrid sol-gels / K. Driesen, S. Fourier, C Gorller-Walrand et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 5. – P. 198-202.
114. Maruyama N. Electronic polarizability and Judd-Ofelt parameters of Nd^{3+} and Er^{3+} ions in transparent crystallized glasses with nonlinear optical $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystals / N. Maruyama, T. Honma, T. Komatsu // The Journal Of Chemical Physics. – 2008. – Vol. 128. – P. 1-9.
115. Investigation of red-emission phosphors $(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{Mo}, \text{W})\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ crystal structure, luminous characteristics and calculation of $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0$ quantum efficiency / F.B. Cao, L.S. Li, Y.W. Tian et al. // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 7971-7976.
116. Скачедуб А.В. Стереоатомный анализ кристаллов CaWO_4 и CaMoO_4 со структурой шеелита при различной величине внешнего давления / А.В. Скачедуб, В.А. Клименко // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы Всероссийской конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2013. – С. 200-206.

Приложение 1.

Поляризованные спектры поглощения оптических монокристаллов SrWO_4 , активированных ионами неодима Nd^{3+} , измеренные в диапазоне длин волн от 400 до 950 нм.

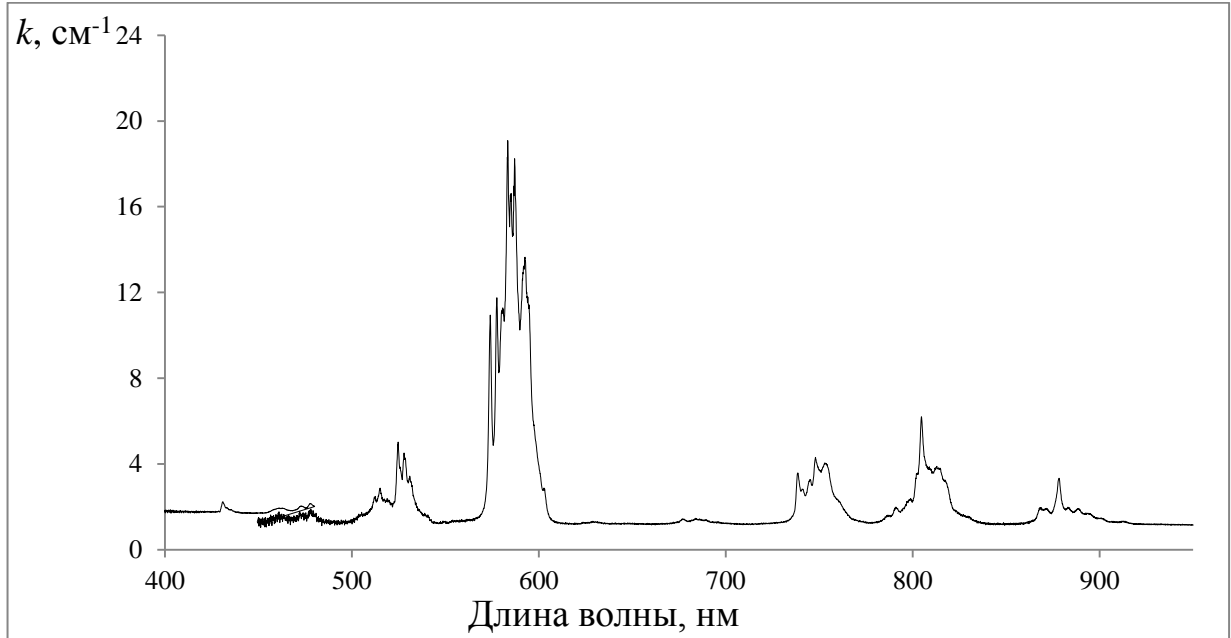


Рисунок 1 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 2%, σ -поляризация [77].

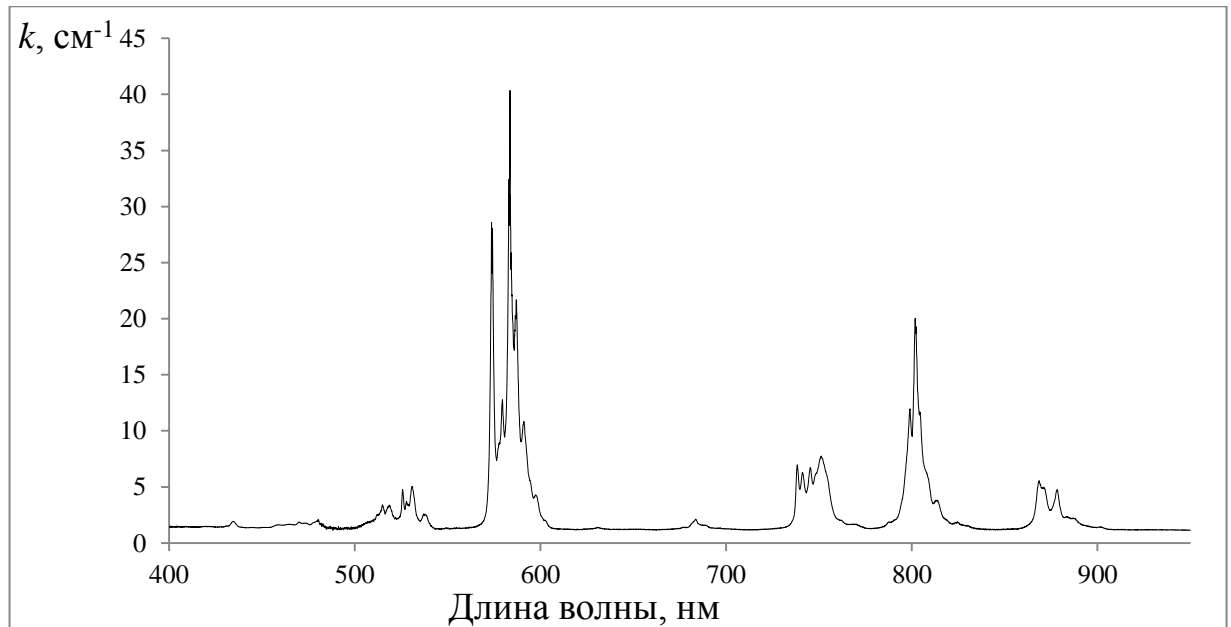


Рисунок 2 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 2%, π -поляризация [77].

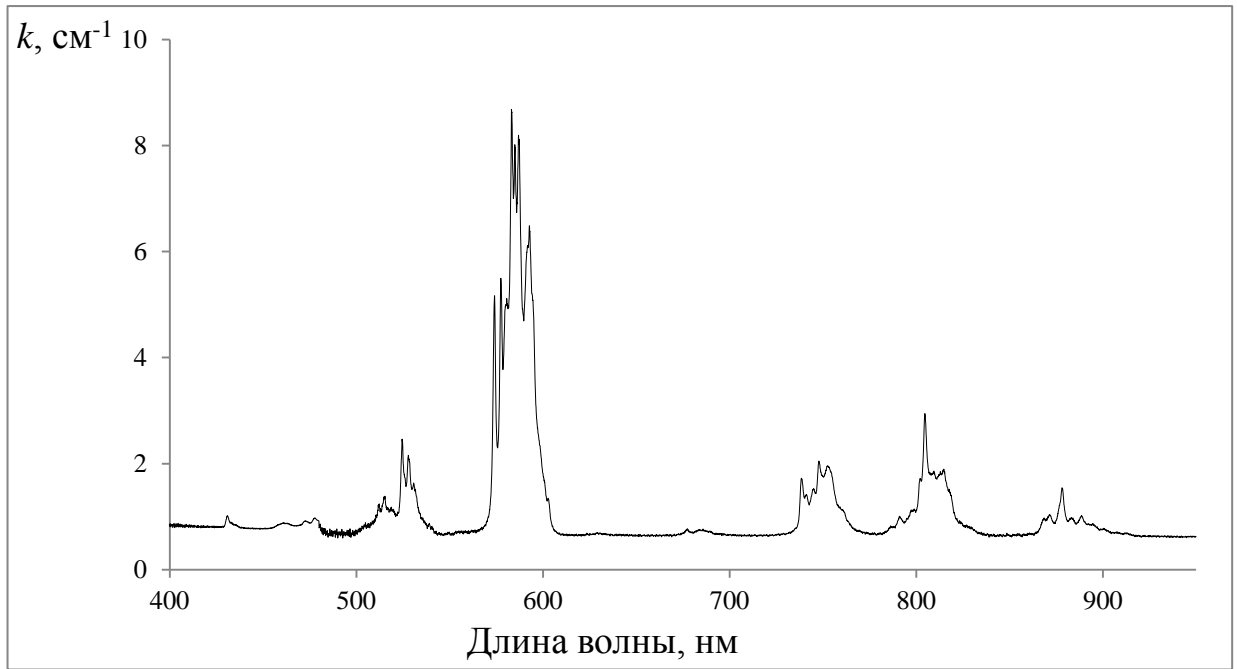


Рисунок 3 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат. 1,5%, σ -поляризация [77].

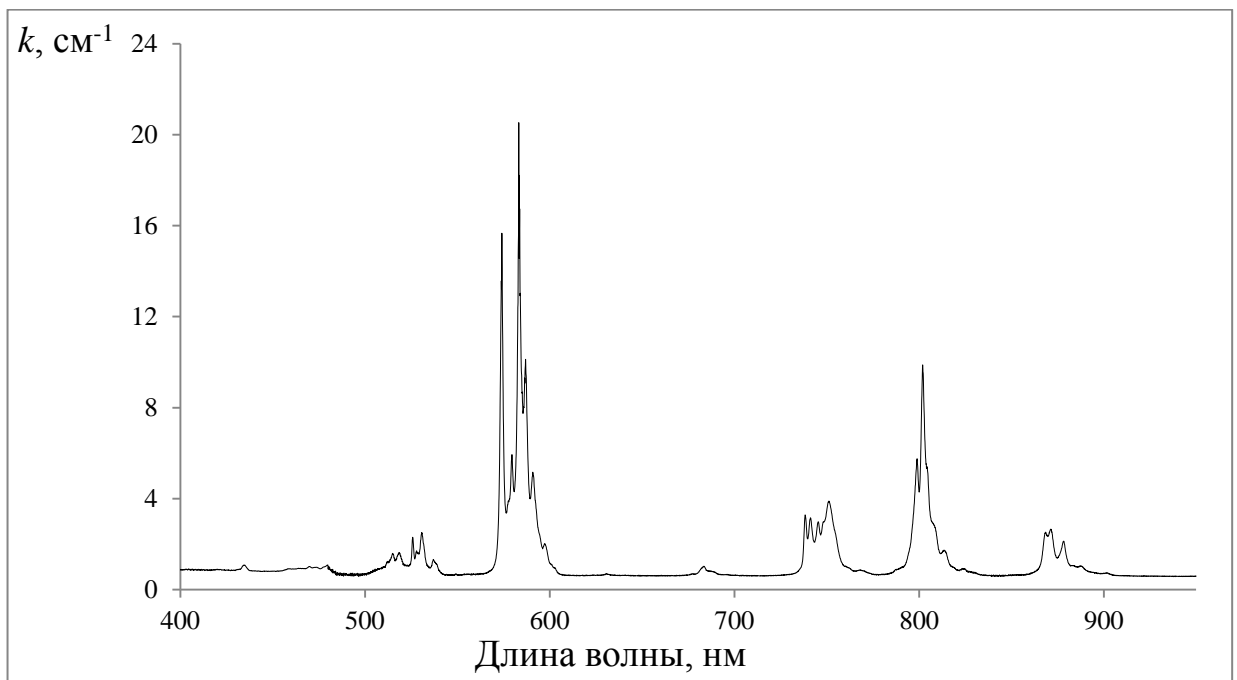


Рисунок 4 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат. 1,5%, π -поляризация [77].

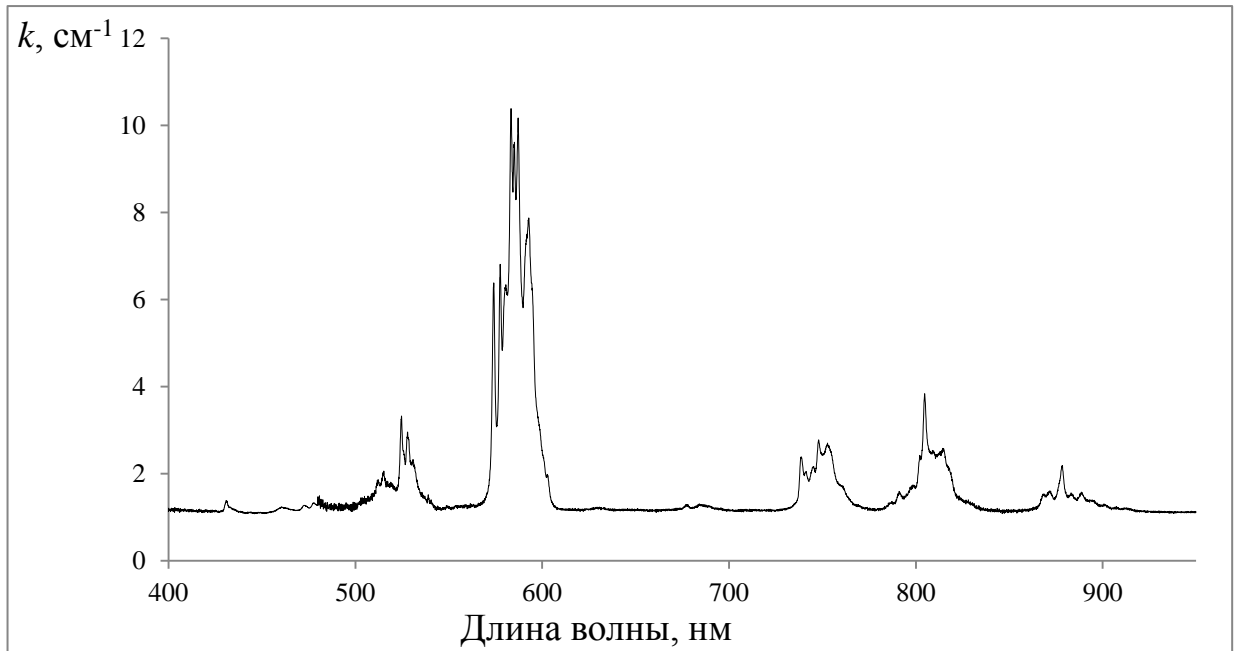


Рисунок 5 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1%, σ -поляризация [77].

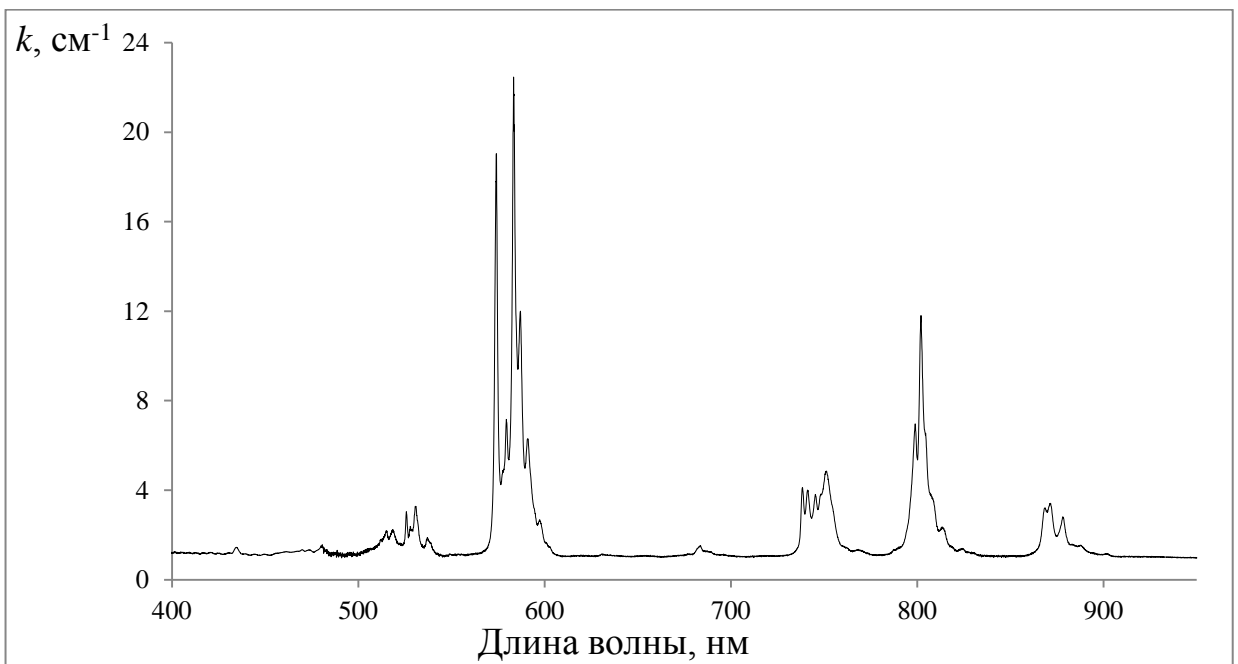


Рисунок 6 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1%, π -поляризация [77].

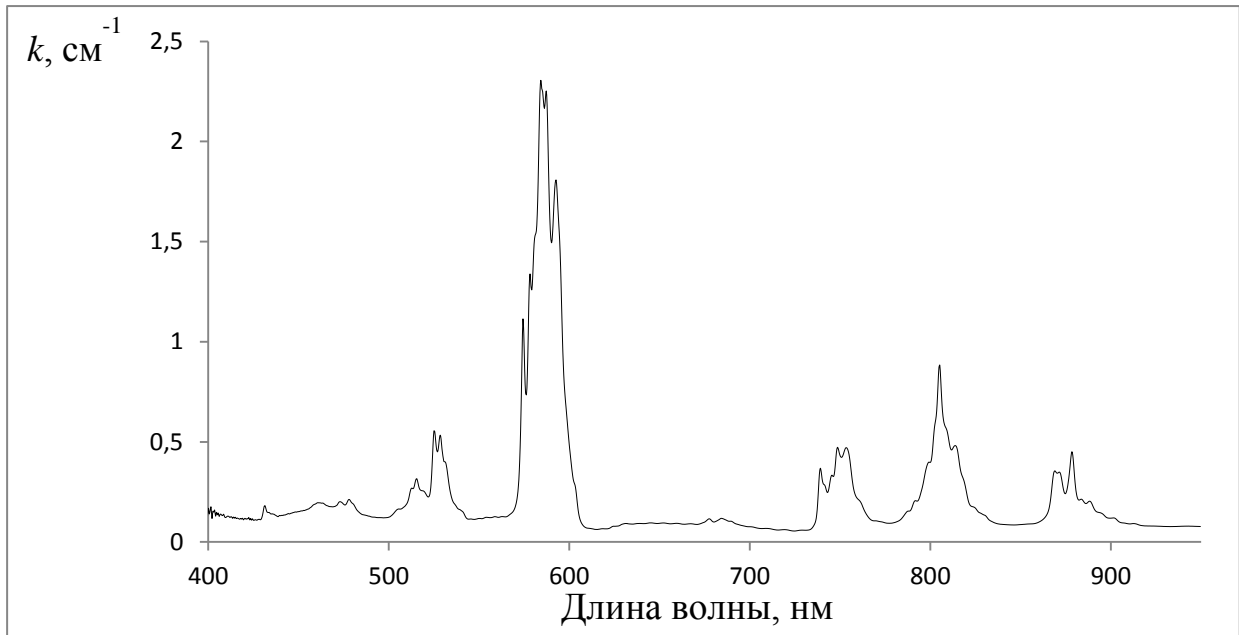


Рисунок 7 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1,5%, σ -поляризация [77].

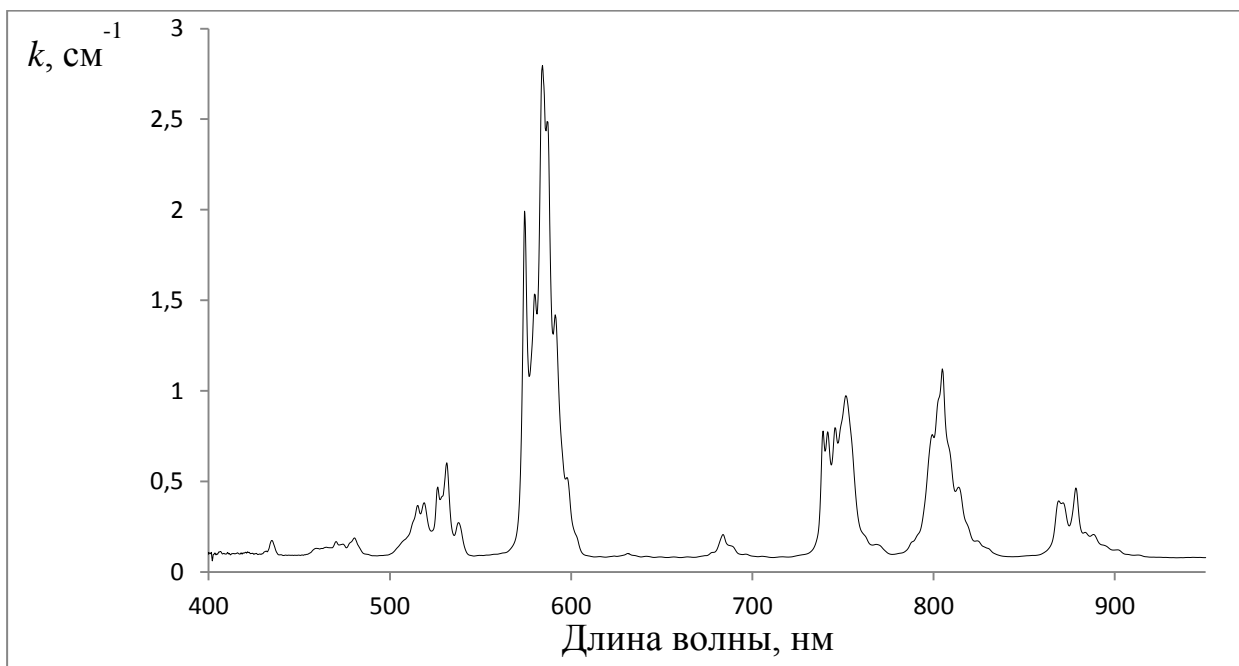


Рисунок 8 – Спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1,5%, π -поляризация [77].

Формулы для расчёта теоретических сил линий

$$\begin{aligned}
 SC2(x) &:= \sum_{i=0}^{NN} U_{i,0} \cdot x & ii &:= 0, 1.. NN & \Delta n_{ee} \text{ } ii &:= \frac{n_{ee} ii}{40} \\
 SC4(y) &:= \sum_{i=0}^{NN} (U_{i,1} \cdot y) & \Delta N0 &:= \frac{N0}{10} & \Delta Absors \text{ } ii &:= \frac{Absors_{ii}}{6} \\
 SC6(z) &:= \sum_{i=0}^{NN} (U_{i,2} \cdot z) & \Delta \lambda \text{ } ii &:= \frac{\lambda \text{ } ii}{100} & \Delta Absorp \text{ } ii &:= \frac{Absorp_{ii}}{6} \\
 SC(x,y,z) &:= SC2(x) + SC4(y) + SC6(z) & & & \Delta n_{oo} \text{ } ii &:= \frac{n_{oo} ii}{40}
 \end{aligned}$$

Формулы для вычисления параметров интенсивности Джадда-Офельта

$$\begin{aligned}
 \sigma(x,y,z) &:= \sum_{i=0}^{NN} (SL_i - U_{i,0} \cdot x - U_{i,1} \cdot y - U_{i,2} \cdot z)^2 \\
 dx_{\sigma}(x,y,z) &:= -2 \cdot \left[\sum_{i=0}^{NN} [U_{i,0} \cdot (SL_i - U_{i,0} \cdot x - U_{i,1} \cdot y - U_{i,2} \cdot z)] \right] \\
 dy_{\sigma}(x,y,z) &:= -2 \cdot \left[\sum_{i=0}^{NN} [U_{i,1} \cdot (SL_i - U_{i,0} \cdot x - U_{i,1} \cdot y - U_{i,2} \cdot z)] \right] \\
 dz_{\sigma}(x,y,z) &:= -2 \cdot \left[\sum_{i=0}^{NN} [U_{i,2} \cdot (SL_i - U_{i,0} \cdot x - U_{i,1} \cdot y - U_{i,2} \cdot z)] \right]
 \end{aligned}$$

Вспомогательные формулы

$$j := 0, 1 \dots NN$$

$$U0_j := U_{j,0}$$

$$U1_j := U_{j,1}$$

$$U2_j := U_{j,2}$$

$$bx_j := U0_j \cdot SL_j$$

$$by_j := U1_j \cdot SL_j$$

$$bz_j := U2_j \cdot SL_j$$

$$Sbx := \sum_{i=0}^{NN} bx_i$$

$$Sby := \sum_{i=0}^{NN} by_i$$

$$Sbz := \sum_{i=0}^{NN} bz_i$$

$$xx_j := U0_j \cdot U0_j$$

$$xy_j := U0_j \cdot U1_j$$

$$xz_j := U0_j \cdot U2_j$$

$$yy_j := U1_j \cdot U1_j$$

$$yz_j := U1_j \cdot U2_j$$

$$zz_j := U2_j \cdot U2_j$$

$$Sxx := \sum_{i=0}^{NN} xx_i$$

$$Sxy := \sum_{i=0}^{NN} xy_i$$

$$Sxz := \sum_{i=0}^{NN} xz_i$$

$$Syy := \sum_{i=0}^{NN} yy_i$$

$$Syz := \sum_{i=0}^{NN} yz_i$$

$$Szz := \sum_{i=0}^{NN} zz_i$$

$$a := \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{xy} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{xz} & S_{yz} & S_{zz} \end{pmatrix} \quad b := \begin{pmatrix} S_{bx} \\ S_{by} \\ S_{bz} \end{pmatrix} \quad \Omega JO := a^{-1} \cdot b$$

$$X := \frac{\Omega JO_1}{\Omega JO_2} = \blacksquare$$

$$SLC_j := \sum_{i=0}^2 (U_{j,i} \cdot \Omega JO_i)$$

$$rms := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{NN} (SLC_i - SL_i)^2}{NN + 1 - 3}} = \blacksquare$$

SLC_i=

1.
2.
...

$$rmsot := \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{NN} \left(\frac{SLC_i - SL_i}{SL_i} \right)^2}{NN + 1 - 3}} = \blacksquare$$

Формулы для расчёта скоростей электронных переходов между соответствующими уровнями атома

$$A1_j := \frac{64 \cdot \pi^4}{27 \cdot 2 \cdot \pi \cdot (2 \cdot 5.5 + 1) \cdot (\lambda\lambda_j)^3 \cdot 10^{-27}} \cdot \left[SLC1_0 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{5.29 \cdot 10^{-11}}{2.418 \cdot 10^{-17}} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left[ne(\lambda\lambda_j) \cdot \left[(ne(\lambda\lambda_j))^2 + 2 \right]^2 \right] + \frac{2}{3} \cdot \left[no(\lambda\lambda_j) \cdot \left[(no(\lambda\lambda_j))^2 + 2 \right]^2 \right] \right] + \right. \\ \left. \left[\frac{2}{3} \cdot (no(\lambda\lambda_j))^3 + \frac{1}{3} \cdot (ne(\lambda\lambda_j))^3 \right] \cdot \left(\frac{h \cdot 5.2917720859 \cdot 10^{-11}}{4\pi \cdot ct} \right)^2 \cdot \frac{5.29 \cdot 10^{-11}}{2.418 \cdot 10^{-17}} \cdot (\Sigma A(J \rightarrow J')) \right] = \blacksquare$$

$$A1ed := \frac{64 \cdot \pi^4}{27 \cdot 2 \cdot \pi \cdot (2 \cdot 5.5 + 1) \cdot (\lambda\lambda_j)^3 \cdot 10^{-27}} \cdot \left[SLC1_0 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{5.29 \cdot 10^{-11}}{2.418 \cdot 10^{-17}} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left[ne(\lambda\lambda_j) \cdot \left[(ne(\lambda\lambda_j))^2 + 2 \right]^2 \right] + \frac{2}{3} \cdot \left[no(\lambda\lambda_j) \cdot \left[(no(\lambda\lambda_j))^2 + 2 \right]^2 \right] \right] \right] = \blacksquare$$

$$A1md := \frac{64 \cdot \pi^4}{27 \cdot 2 \cdot \pi \cdot (2 \cdot 5.5 + 1) \cdot (\lambda\lambda_j)^3 \cdot 10^{-27}} \cdot \left[\left[\frac{2}{3} \cdot (no(\lambda\lambda_j))^3 + \frac{1}{3} \cdot (ne(\lambda\lambda_j))^3 \right] \cdot \left(\frac{h \cdot 5.2917720859 \cdot 10^{-11}}{4\pi \cdot ct} \right)^2 \cdot \frac{5.29 \cdot 10^{-11}}{2.418 \cdot 10^{-17}} \cdot (\Sigma A(J \rightarrow J')) \right] = \blacksquare$$

Скорости электронных переходов между соответствующими уровнями рассчитываются для каждого перехода отдельно

$$A1_j = \dots$$

$$\tau1 := \frac{1}{A1_0} = \dots$$

$$\beta1 := (A1_0 \cdot \tau1 \cdot 100) = \dots$$

Данные заносятся в матрицу, и затем выводится процентное распределение между каналами люминесценции

$$\beta4 := \begin{pmatrix} A4_0 \cdot \tau4 \cdot 100 \\ A4_1 \cdot \tau4 \cdot 100 \\ A4_2 \cdot \tau4 \cdot 100 \\ A4_3 \cdot \tau4 \cdot 100 \end{pmatrix} = \dots$$