

на правах рукописи



Хаммуд Алаа

**Исследование синтезированных монокристаллов двойного
молибдата бария-висмута – многофункциональной
лазерной и нелинейной среды**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Краснодар – 2020

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и компьютерных технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Научный руководитель: **Исаев Владислав Андреевич**, докт. физ.-мат. наук, доцент. ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Шеманин Валерий Геннадьевич, докт. физ.-мат. наук, доцент. 01.04.05 – оптика. Новороссийский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический университет, профессор кафедры инженерных дисциплин и управления.

Шелистов Владимир Сергеевич, кандидат физико-математических наук, 05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и комплексы программ. Краснодарский филиал федерального государственного образовательного бюджетного учреждения высшего образования «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации», преподаватель кафедры математики и информатики.

Ведущая организация: Южный федеральный университет — Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

Защита состоится 12.03.2021 г. в 15:00 на заседании совета по защите диссертаций в Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д.149, к.231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета, на сайте www.kubsu.ru.

Автореферат разослан _____ 202_г.

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



М.В. Зарецкая

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Использование кристаллических материалов является одним из основных и важных способов генерации лазерного излучения. Расширение спектрального диапазона лазерного излучения является одной из приоритетных задач в квантовой электронике, где оно используется в широком круге областей: в медицинских целях, оптической локации, адаптивной оптике, при обработке материалов и т. д., поэтому генерация лазерного излучения оказывает существенное влияние на современные научные и технические приложения. Недавно обнаружено новое соединение $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ с шеелитоподобной структурой [1]. Поскольку ионы Vi^{3+} могут быть заменены трехвалентными активными ионами редкоземельных элементов, $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ можно рассматривать в качестве потенциального лазерного материала. Он кристаллизуется в моноклинной системе пространственной группы $C2/c$, кристаллическая структура вдоль оси z - а состоит из слоев единиц $[\text{Vi}_2\text{O}_2]$ и многогранников BaO_{10} , окруженных изолированными тетраэдрами MoO_4 [1], поэтому структура $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ упорядочена отдельными участками для катионов Ba и Vi. Известно, что упорядоченные моноклинные двойные молибдаты и вольфраматы по сравнению с неупорядоченными тетрагональными имеют более узкие полосы поглощения и люминесценции, и большие сечения поглощения и люминесценции примесных ионов, что важно для производства компактных твердотельных лазеров с диодной накачкой [2]. С другой стороны, наличие изолированных комплексов $[\text{MoO}_4]^{2-}$ в сочетании с тяжелыми и крупными катионами Ba^{2+} и Vi^{3+} позволяет нам прогнозировать узкие ширины линий и большие сечения внутренних колебаний анионного комплекса $[\text{MoO}_4]^{2-}$ в КР спектре, что предполагает значительный эффект (ВКР) в этой среде [3].

В настоящее время отсутствуют литературные данные о росте объемных монокристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, которые

необходимы для проведения оптических и спектральных исследований.

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

Целью диссертационной работы являлось:

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

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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

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

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

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

Научная новизна работы

1. Впервые разработана методика синтеза кристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$;

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

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

2. Впервые исследованы спектроскопические характеристики кристалла $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ (спектры поглощения и люминесценции, кинетики затухания люминесценции), с помощью теории Джадда-Офельта рассчитаны параметры интенсивности Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 .

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

– проведен рентгено-фазовый анализ спеченных порошков BGM, BYM и BViM.

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

Методика и практическая значимость

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

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

– результаты исследований спектральных – люминесцентных свойств $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)$, применение теории Джадда-Оффельта, определение оптических свойств этих кристаллов, используются в учебном процессе при подготовке магистров (физиков) и в научных программах, специализирующихся на изучении кристаллической структуры и лазерной генерации.

На защиту выносятся следующие положения и основные результаты:

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

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

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

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

– при концентрации Nd^{3+} в кристалле 2,42 ат. % сечение поглощения на 805 нм составляет $5,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, время жизни люминесценции составляет 130 мкс, монокристаллы обладают

низким эффектом тушения люминесценции. Параметры интенсивности Джадда-Офельта составляют $\Omega_2 = 9,278 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 5,663 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 3,913 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$;

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

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

– в интервале температур 955 – 990 °С в $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ происходит разложение соединения в твердой фазе. Пиковые и интегральные сечения наиболее интенсивных полос в спектре комбинационного рассеяния (около 850 см^{-1} и 950 см^{-1}) соединений $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (где $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$) сопоставимы по величине с поперечными сечениями вольфрамата бария – известного высокоэффективного кристалла для вынужденного комбинационного рассеяния.

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

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

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом к аттестации синтезированных образцов, использованием сертифицированного оборудования и апробированных экспериментальных методов.

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

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из них: 1 – в издании, входящем в Scopus [A1]. 2 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ [A2–A3], 6 – в тезисах докладов конференций [A4–A9].

Содержание работы

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

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

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

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

В третьей главе представлены данные кривой ДТА $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$, для дальнейшего уточнения данного явления была построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ по данным ДТА рисунок 1. В системе было приготовлено 11 составов $(1-x)\text{BaMoO}_4 - x\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ где $x = 0; 0,1; 0,2 \dots 1$. Диаграмма относится к типу диаграмм с простой эвтектикой, и, поскольку температура перехода при 950°C находится ниже линии солидуса, можно заключить, что при данной температуре происходит

разложение соединения ВУМ в твердой фазе. Таким образом, рост кристаллов ВУМ в данной системе невозможен. Для выращивания необходим поиск растворителя, способного понизить температуру ликвидуса ниже 950 °С.

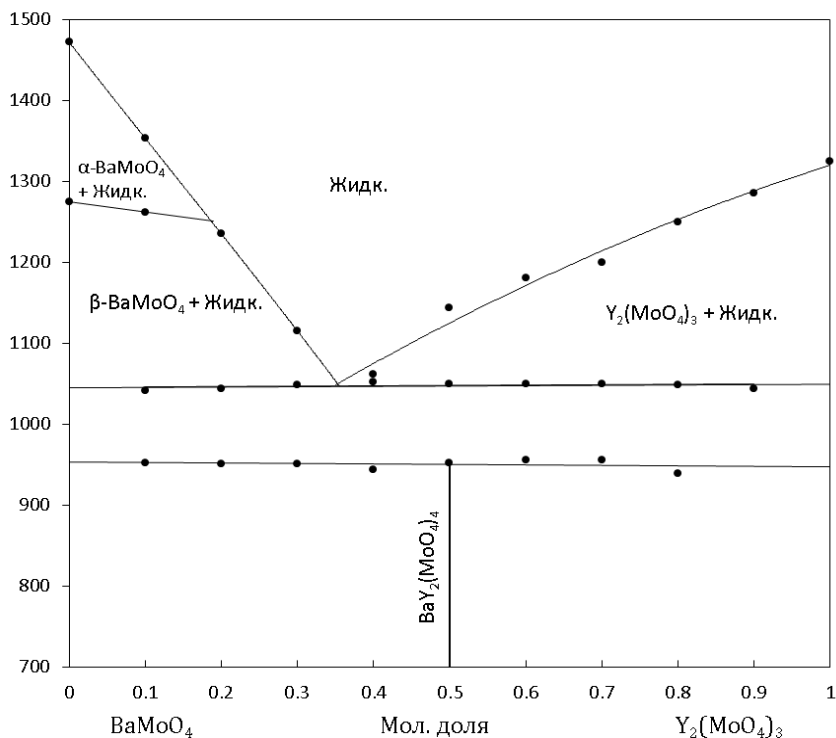


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы BaMoO₄ – Y₂(MoO₄)₃, построенная по данным ДТА

Представлены данные спектра КР BaY₂(MoO₄)₄ при различных температурах, а также указана экспериментальная рентгенограмма спеченных порошков BGM, ВУМ и BViM и эталонная картина BaGd₂, после этого сравнительные параметры наиболее интенсивных высокочастотных рамановских (КР) полос соединений BViM, BGM и ВУМ и ВКР – активной полосы ν_1 (A_g)

BaWO_4 . Лучевая стойкость для кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ оценивалась примерно в 500 МВт/см^2 .

На рисунке 2 приведены спектры комбинационного рассеяния монокристаллов ВВіМ и ВGМ и твердофазного спеченного соединения ВУМ.

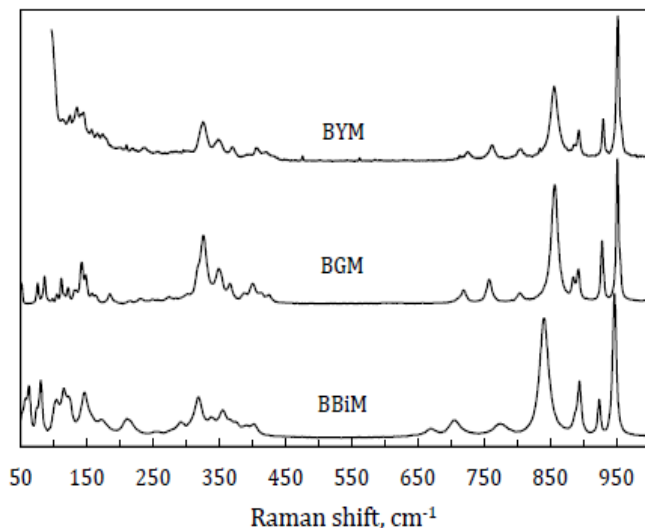


Рис. 2. Спонтанные спектры комбинационного рассеяния монокристаллов ВВіМ и ВGМ, а также твердофазного спеченного соединения ВУМ

Поскольку структура из изученных соединений упорядочена, а симметрия низкая, спектры представлены большим качеством хорошо разрешенных острых линий. Низкочастотные и высокочастотные области комбинационных колебаний четко разделены зазором $200 - 250 \text{ см}^{-1}$. Такое поведение обусловлено гетеродесмической природой химических связей в этих соединениях: их структура состоит из анионных комплексов $[\text{MoO}_4]^{2-}$ с сильной внутренней ковалентной связью Мо – О и

относительно слабой внешней связью с катионами Ba^{2+} и R^{3+} , которые характерны для кристаллов шеелита.

В результате были получены параметры индивидуальных КР-полос. Параметры наиболее интенсивных высокочастотных КР полос ВВіМ, ВGМ и ВУМ и ВКР – активной полосы $BaWO_4$ представлены в таблице 1. Видно, что интегральные интенсивности КР полос в соединении ВВіМ в несколько раз выше чем в ВGМ, ВУМ и $BaWO_4$.

Таблица 1 – Сравнительные параметры наиболее интенсивных высокочастотных КР полос соединений ВВіМ, ВGМ и ВУМ и ВКР – активной полосы $\nu_1 (A_g)$ $BaWO_4$.

	Комбинационный сдвиг, cm^{-1}	$\Delta\nu_R$, cm^{-1}	Σ_{int} , arb. units.	Σ_{peak} , arb. units.
$BaWO_4$	925	2,7	1	1
$BaBi_2(MoO_4)_4$	945	4,9	2,41	1,13
	839	13,2	5,49	0,95
$BaGd_2(MoO_4)_4$	951	4,0	1,00	0,63
	856,5	10,6	1,62	0,38
$BaY_2(MoO_4)_4$	952	4,2	1,21	0,72
	855,5	13,0	1,81	0,34

Из таблицы видно, что соединения ВВіМ, ВGМ и ВУМ демонстрируют примерно одинаковую интенсивность пиков КР моды около 950 см^{-1} , сравнимую с интенсивностью ВКР – активной моды $BaWO_4$ (который имеет отличные характеристики ВКР среди шеелитоподобных кристаллов). Пиковая интенсивность вибрации около 850 см^{-1} уменьшаться с уменьшением радиуса и массы катиона R^3 .

В четвёртой главе излагаются методики проведения ростовых экспериментов, приведены разработанные автором методики выращивания монокристаллов двойного молибдатов бария-висмута. Полученные кристаллы с концентратами Nd^{+3} в

кристалле: 6 ат.% ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), в хорошем оптическом качестве, представлены данные спектрально – люминесцентных свойств кристалла: $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$.

Кристалл $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ выращивался методом вытягивания из собственного раствора – расплава, метод был выбран, поскольку $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ плавится неконгруэнтно. Для роста $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ были найдены два исходных состава раствора. Первая композиция была $40\text{BaMoO}_4 - 60\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ [4]. Вторым был стехиометрический $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ с добавлением 10 мас. % MoO_3 . Второй случай был использован в настоящей работе, поскольку он дал более качественные кристаллы. Сырье 99,99% BaCO_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 , Nd_2O_3 прокаливали в течение 5 ч при 350°C . Nd_2O_3 дополнительно отжигали в течение 1 ч при 1000°C .

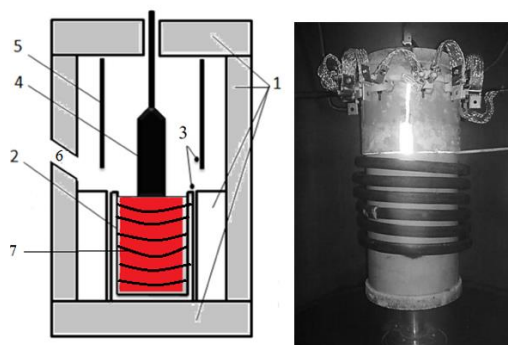
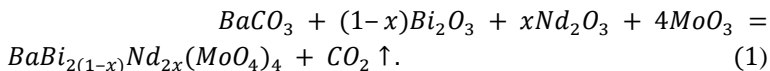


Рис. 3. Конструкция и фото ростового узла, используемого в экспериментах для выращивания кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$:
 1 – теплоизоляция, 2 – тигель, 3 – термопары, 4 – растущий кристалл, 5 – нагреватель сопротивления, 6 – окно наблюдения, 7 – проволока из фехраль для нагревания

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



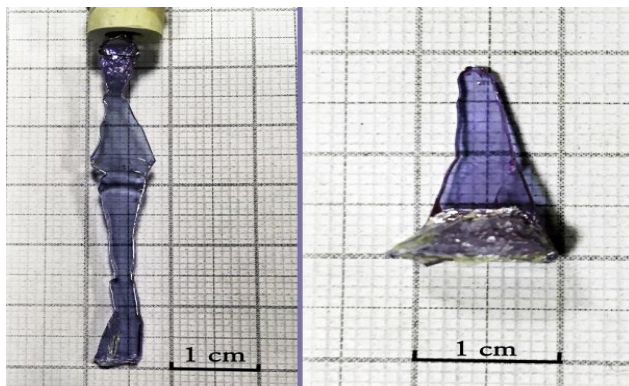


Рис. 4. Фото кристаллов $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$

Изучены спектроскопические характеристики полученных монокристаллов $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, **во-первых**, при концентрации Nd^{3+} в кристалле 6 ат. % ($3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$); на рисунке 5 представлен неполяризованный спектр поглощения $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, на основе которого были рассчитаны интегральные коэффициенты поглощения. Сечение поглощения на длине волны 806,2 нм составило $5,8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

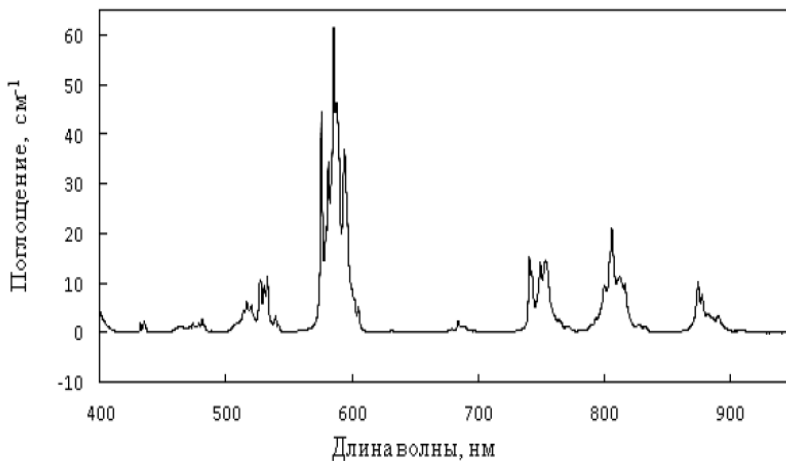


Рис. 5. Спектр поглощения $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$, концентрация Nd^{3+} в кристалле 6 ат. % ($3,6 \cdot 10^{20}$ ионы см^{-3})

Силы линий были рассчитаны согласно [5]:

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

где J и J' – суммарный угловой момент верхнего и нижнего уровней, N_0 – концентрация ионов Nd^{3+} , λ – длина волны полосы поглощения, соответствующей переходу $J \rightarrow J'$, множитель $\frac{9}{n^2+2}$ учитывает внутрикристаллическое поле, в котором расположены ионы активатора, c – скорость света, e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, $\int k(\lambda) d\lambda$ – интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (на 874 нм) составило $3,61 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (на 1061 нм) – $1,11 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (на 1335 нм) – $2,18 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

Согласно теории Джадда – Офельта, сила линии электродипольного перехода определяются следующей формулой [6,7]:

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L, J) \| U(t) \| (S', L', J') \rangle|^2, \quad (3)$$

где Ω_t – параметры Джадда-Офельта, $\langle \| U(t) \| \rangle$ – дважды редуцированные матричные элементы ранга t между состояниями, характеризуемыми квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') . Значения матричных элементов для Nd^{3+} взяты из [93].

Приравнивая друг другу правые части выражений (2) и (3) и решая полученную переопределенную систему уравнений методом наименьших квадратов, были найдены значения параметров интенсивности Ω_t . Параметры интенсивности электронных переходов Nd^{3+} в $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ при концентрации Nd^{3+} в кристалле 6 ат. %:

$$\Omega_2 = 14,41 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2 - \Omega_4 = 7,916 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2 - \Omega_6 = 5,99 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2.$$

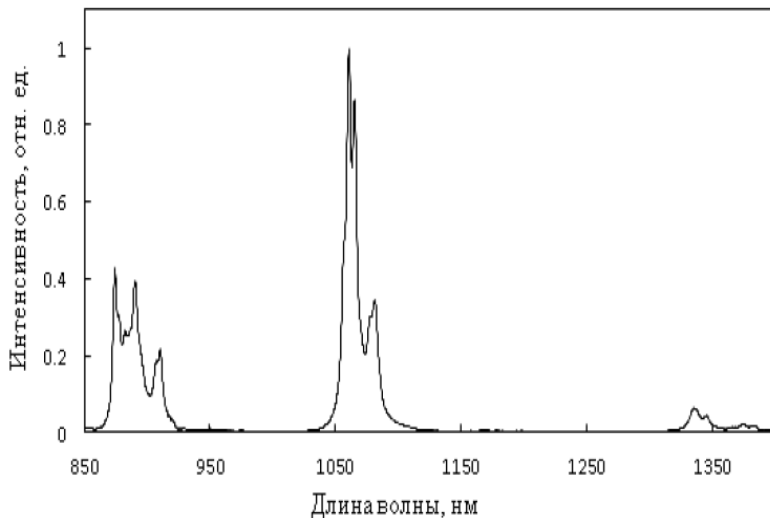


Рис. 6. Спектр люминесценции Nd:BaBi₂(MoO₄)₄, концентрация Nd³⁺ в кристалле 6 ат. % (3.6·10²⁰ ионы см⁻³)

На основе значений параметров были рассчитаны вероятности переходов:

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

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

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J')\tau_r, \quad (5)$$

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

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')}, \quad (6)$$

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

кристалла составило 105 мкс, квантовая эффективность определяется как

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_r}. \quad (7)$$

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

Во-вторых, изучены спектроскопические характеристики полученных монокристаллов $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ при концентрации Nd в кристалле 2,42 at. % ($1,46 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

На рисунке 7 спектр поглощения $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ состоит из линий, соответствующих оптическим переходам Nd^{3+} . Полоса поглощения при 805 нм имеет FWHM 5 нм, что подходит для диодной – лазерной накачки AlGaAs. Сечение поглощения σ_{abs} составляет $5,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при 805 нм. Спектры флуоресценции и затухания флуоресценции были измерены с использованием монохроматора MDR – 23 и германиево-фотодиодного детектора. Источником возбуждения был диодный лазер с длиной волны 808 нм. Существуют три полосы излучения, соответствующие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, которые расположены в диапазоне длин волн 850 – 950, 1030 – 1130 и 1300 – 1400 нм соответственно. Кинетика затухания люминесценции является одно экспоненциальной, время жизни флуоресценции τ_f было рассчитано как 130 мкс.

Спектр флуоресценции при комнатной температуре $\text{Nd}^{3+}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ показан на рисунке 8. Существуют три полосы излучения, соответствующие переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, которые расположены в диапазоне длин волн 850 – 950, 1030 – 1130 и 1300 – 1400 нм соответственно.

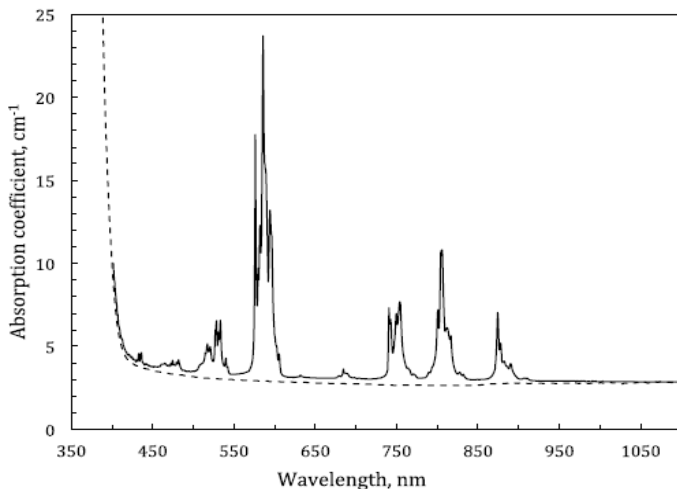


Рис. 7. Спектры поглощения номинально чистого (пунктирная линия) и легированного 2,42 ат. % Nd (сплошная линия) кристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ (потери на отражение Френеля не вычитаются)

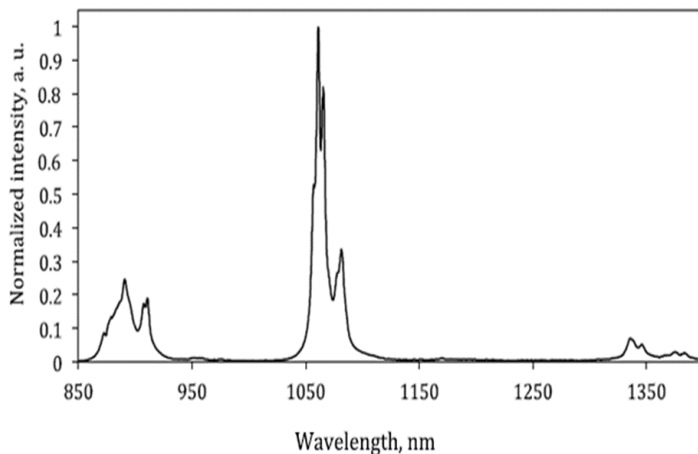


Рис. 8. Спектр люминесценции Nd: $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ Концентрация Nd^{3+} в кристалле 2,42 ат. % ($1,46 \cdot 10^{20}$ ионы см^{-3})

Таблица 2 – Спектральные параметры Nd³⁺: BaBi₂(MoO₄)₄ и других кристаллов, легированных Nd.

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

Заклучение

В результате выполнения работы:

1. Разработана методика выращивания монокристаллов двойного молибдата бария-висмута, определены условия его синтеза. Установлено, что скорость вытягивания должна составлять 0,3 мм/час; скорость снижения температуры 0,5 °С/сутки; градиент температуры 8 °С/см и скорость вращения 40 об/мин. Методика получения основана на методе вытягивания из собственного раствора-расплава с помощью растворителя MoO_3 . Получены монокристаллы $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ высокого оптического качества номинально чистые и легированные ионами (Nd^{3+});

– анализ спектров пропускания на полученных не легированных кристаллах подтверждает, что кристалл $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ прозрачен в области 0,38 – 5,4 мкм. Широкая область прозрачности позволяет получать лазерное излучение среднего ИК-диапазона путем нескольких стоксовых преобразований падающего излучения.

2. В результате исследования спектральных - люминесцентных свойств полученных легированных кристаллов Nd^{3+} : $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ выявлено, что:

– При концентрации Nd: 6 ат. % в кристалле:

– параметр спектроскопического качества составляет

$$X = 1,32;$$

– сечение поглощения $\sigma_{\text{abs}} = 5.8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при $\lambda = 806,2 \text{ нм}$;

– квантовая эффективность $\eta = 78\%$, а $\tau_f = 82 \text{ мкс}$ и $\tau_r = 105 \text{ мкс}$;

– сечение перехода между уровнями ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} = 3,61 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при $\lambda = 874 \text{ нм}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} = 1,11 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ при $\lambda = 1061 \text{ нм}$
 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} = 2,18 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ при $\lambda = 1335 \text{ нм}$;

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

Обнаружено, что в монокристаллах Nd^{3+} : $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и Nd^{3+} : $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ при одинаковых концентрациях $\text{Nd} \approx 2$ ат. % в кристалле: параметр спектроскопического качества X для ВВіМ больше, чем ВGM (X для ВВіМ = 1,44 и для ВGM = 1,40); сечение поглощения для ВВіМ = $5,3 \cdot 10^{-20}$ см^2 при 805 нм, больше, чем в Nd^{3+} : $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$; время жизни флуоресценции для этих монокристаллов одинаково и составляет 130 мкс.

3. В результате исследования спектров КР соединения $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (где R = Gd, Y, Bi) выявлено, что:

– в соединении $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$, имеющем моноклинную структуру, обнаружены две пиковые интенсивности колебаний, которые приближаются к значениям 850 см^{-1} и 950 см^{-1} , уменьшаются с уменьшением радиуса и массы катиона R^{3+} ;

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

– способность поверхности образца ВВіМ и ВGM выдерживать многократное воздействие лазерного излучения без разрушения, оценивалась примерно 500 МВт/см^2 .

4. В результате исследования соединения ВУМ, построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4 - \text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ по данным ДТА, согласно теоретическим данным и экспериментальным наблюдениям, можно подтвердить, что затруднительно выращивать кристаллы ВУМ при использовании растворителя MoO_3 , поэтому следует использовать другой растворитель, способный понизить температуру ликвидуса ниже $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Список публикаций автора по теме диссертации

- A1. Growth and spectroscopic studies of Nd^{3+} -doped $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ crystal / A. V. Lebedev, S. A. Avanesov, V. A. Klimenko, L. V. Vasileva, A. Hammoud// *Optical Materials*. – 2020. – Vol. 103. – P. 109– 901. – DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109901.

- A2. Lebedev A. V., Avanesov S. A., Hammoud A. The study of barium gadolinium, barium – yttrium and barium – bismuth double molybdates as a potential active media for microchip raman lasers / A. V. Lebedev, S. A. Avanesov, A. Hammoud // Экологический вестник научных центров чэс. – 2019. – Т. 16. – №3. – С. 63 – 67 – DOI :10.31429/vestnik-16-3-63-67.
- A3. Алаа Х. Подходы к исследованию монокристаллов двойного молибдата бария – висмута / Х. Алаа // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. – 2019. – Т. 34., №2. – С. 43–49. – DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-43-49.
- A4. Наблюдение структурного фазового перехода в $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ методом высокотемпературной КР–спектроскопии / А. В. Лебедев, С. А. Аванесов, В. А. Клименко, Л.В. Васильева, А. Hammoud // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXV Международной научно-практической конференции. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2019. – С. 392–395. – ISBN 978-5-6043165-4-2.
- A5. Выращивание и спектроскопические исследования кристалла $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ / А. В. Лебедев, С. А. Аванесов, В. А. Клименко, Л.В. Васильева, А. Hammoud // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXV международной конференции – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2019. – С. 385–391. – ISBN 978-5-6043165-4-2.
- A6. Алаа Х. SOME Aspects of growing barium – bismuth double molybdates / Х. Алаа // Новая наука: история становления, современное состояние, перспективы развития: сборник статей международной научно-практической конференции. – Пермь, 2020. – С. 7–11. – ISBN 978-5-907238-95-4.
- A7. Алаа Х. Разработка методики выращивания монокристаллов двойного молибдата бария – висмута легированный с Nd

ионы / Х. Алаа // Сборник «Концепции современного образования: системные изменения и перспективные направления развития»: материалы LXXXIII международных научно–практических мероприятий Общество науки и творчества. – Казань, 2020. – P. 244–246. – ISBN 978-5-6043626-7-9.

- A8. Alaa.Hammoud. Methods of measuring the thermal gradient in a furnace for growing single crystals of double molybdate barium – bismuth / Hammoud. Alaa // Сборник «Концепции современного образования: системные изменения и перспективные направления развития»: материалы LXXXIII международных научно–практических мероприятий Общество науки и творчества. – Казань, 2020. – P.247–249. – ISBN 978-5-6043626-7-9.
- A9. A. Hammoud. Technological features of obtaining oxide single crystals / Hammoud. A // Междисциплинарность научных исследований как фактор инновационного развития: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Екатеринбург, 19 апреля 2020 г. – P.14–19. – ISBN 978-5-907238-97-8.

Список цитируемой литературы

1. Mukthaa B., Giridhar M., Guru Rowa T. N. Novel scheelite-like structure of $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$: Photocatalysis and investigation of the solid solution, $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$ ($0.25 \leq x \leq 1$) / B. Mukthaa, M. Giridhar, T. N. Guru Rowa // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2007. – Vol. 187. – P. 177–185. – DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.10.016.
2. Growth and spectroscopic characterizations of Nd^{3+} – doped $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ crystal / D. Zhao, Z. B. Lin, L. Z. Zhang [et al.] // J. Phys. D. – 2007. – Vol. 40. – P. 1018–1021. – DOI: 10.1088/0022-3727/40/4/015.

3. Basiev T. T. Spectroscopy of new SRS-active crystals and solid-state SRS lasers / T. T. Basiev // *Physics-Uspekhi*. – 1999. – Vol. 42. – P.1051–1056. – DOI: 10.3367/UFNr.0169.199910f.1149.
4. Lebedev A. V., Avanesov S. A. Barium–Bismuth molybdate – a novel promising material for stimulated Raman scattering / A.V. Lebedev, S.A. Avanesov // *Mater. Lett.* – 2015. – Vol. 161. – P. 661–664. – DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.054.
5. Sardar D.K. Judd-Ofelt analysis of the $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ absorption intensities in Er^{3+} - doped garnets / D.K. Sardar, W.M. Bradley, J.J. Perez // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 93., № 5. – P. 2602–2607. – DOI:10.1063/1.1543242.
6. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 127. – P. 750–761. – DOI:10.1103/physrev.127.750.
7. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. S. Ofelt // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Vol. 37. – P. 511–520. – DOI:10.1063/1.1701366.
8. Krupke W. F. Radiative Transition Probabilities Within The $4f^3$ Ground Configuration Of Nd:Yag / W. F. Krupke // *Journal Of Quantum Electronics*. – 1971. – Vol. 7, № 4. – P. 153–159. – DOI:10.1109/jqe.1971.1076623.
9. Sato Y., Taira T. Comparative study on the spectroscopic properties of Nd^{3+} : GdVO_4 and Nd^{3+} : YVO_4 with hybrid process / Y. Sato, T. Taira // *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* – 2005. – Vol. 11. – P. 613–620. – DOI:10.1109/jstqe.2005.850569.
10. Lomheim T. S., DeShazer L. G. Optical-absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate / T. S. Lomheim, L. G. DeShazer // *J. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 49. – P. 5517–5522. – DOI:10.1063/1.324471.
11. Polarized spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ single crystal / Y. Chen, Y. Lin, X. Gong [et al.] // *J. Lumin.* – 2007.– Vol. 126. – P. 653 – 660. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.10.019.