

На правах рукописи



Скачедуб Александр Валерьевич

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

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Краснодар
2016**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования
«Кубанский государственный университет»

- Научный руководитель:** **Исаев Владислав Андреевич,**
доктор физико-математических наук, доцент
- Официальные оппоненты:** **Пухов Константин Константинович**
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБУН ИОФ им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник
- Кулиш Ольга Александровна**
кандидат физико-математических наук, доцент
Краснодарское высшее военное училище имени генерала армии С.М. Штеменко, доцент
- Ведущая организация:** Научно-исследовательский институт физики
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Защита диссертации состоится «28» апреля 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.07 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, <http://www.kubsu.ru/ru/science/dissertations>

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Зарецкая Марина Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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.

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 к низкому квантовому выходу люминесценции и быстрому нагреву лазерной активной среды. Поэтому для осуществления высокоэффективной лазерной генерации необходимо использовать кристаллические матрицы с очень коротким фононным 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} [1].

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 [2]. Использование метода полиэдров Вороного-Дирихле в совокупности с методом пересекающихся сфер расширяет границы применимости кристаллохимического подхода 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-Офелта;

- 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 $\text{SrWO}_4: \text{Nd}^{3+}$, 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 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 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.

Достоверность полученных результатов обоснована использованием современных теоретических и экспериментальных методик, применением современного оборудования при измерении экспериментальных данных и сопоставлением с современными литературными источниками.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 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.; XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 14-20 сентября 2014 г.; XXI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 13-19 сентября 2015 г.

Публикации. Результаты диссертационного исследования содержатся в 9 работах, 4 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Список авторских публикаций представлен в заключении диссертации.

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 кристаллов КубГУ.

Структура и содержание работы. Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов, библиографического списка цитируемой литературы, включающего 116 наименований, и двух приложений, содержит 63 рисунка и 39 таблиц.

Во **введении** обосновывается актуальность проблемы диссертации, сформулированы цель и вытекающие из нее задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения и результаты, выносимые на защиту, предоставлена информация об апробации работы, о публикациях и личном вкладе автора.

Первая глава является обзорной. В параграфе 1.1 подробно рассмотрены известные литературные сведения о структуре монокристаллов с общей формулой $MeMO_4$ со структурой шеелита, особенности локального окружения каждого из входящих в структуру атомов, тип, сингония и способы соединения атомов в кристаллической решётке [2]. Далее приведены физико-химические свойства вольфраматов и молибдатов кальция, стронция и свинца, описаны свойства, обуславливающие интерес к соединениям данного класса, а так же характеристики, ограничивающие область применения соединений данного класса.

В параграфе 1.2 описаны общие методы межатомного взаимодействия в кристаллической решётке, вводится понятие координационного числа и координационного полиэдра, приведены экспериментальные методы исследования кристаллических структур, критерии, согласно которым, в рамках данного метода исследований, атомы считаются химически связанными [2]. Далее описываются классические методы исследований межатомного взаимодействий,

поднимается тема неопределённости межатомного взаимодействия с использованием традиционных методов исследования, в связи с чем возникает необходимость новых методов описания взаимодействий в кристаллической решётке. Затем в этом же параграфе описаны основные принципы метода пересекающихся сфер, в основе которой лежит постулирование двухсферной (Слэтеровского радиуса r_s и $R_{сд}$ – радиуса сферического домена) модели квазиизолированных атомов A и X . Радиус r_s – фиксированный, значение которого обусловлено химической природой атома, в то время как радиус $R_{сд}$ – переменный, значение которого определяется как химическим составом окружения, так и взаимным пространственным положением. При сближении атомов образуются соответствующие перекрытия сфер, моделирующие химическое взаимодействие между атомами.

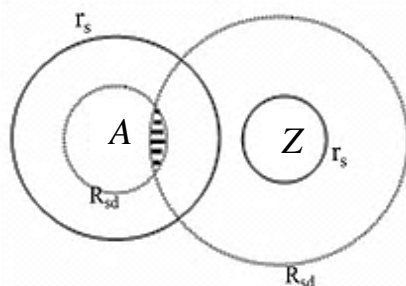


Рис. 1. Общая схема взаимодействия двух атомов в рамках метода пересекающихся сфер

Далее в параграфе 1.2 изложены основы метода полиэдров Вороного-Дирихле и описаны их свойства. Актуальность данного метода заключается в том, что 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.

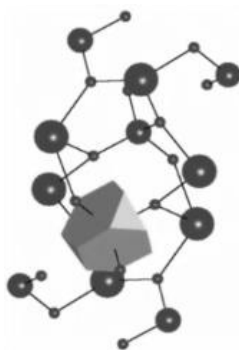


Рис. 2. Схема полиэдра Вороного-Дирихле в кристаллической структуре шеелита

Параграф 1.3 посвящён теоретическому описанию интенсивности спектральных полос спектров активированных материалов. Известно, что наибольшего прогресса достигли в своих работах Джадд и Офельт [3, 4]. Согласно этой теории, вся информация об интенсивности излучения редкоземельных ионов зависит только от активируемой матрицы и содержится в трёх параметрах Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , которые называются «параметры Джадда-Офельта». Использование такого подхода является наиболее компактным способом описания интенсивности спектральных полос, чем просто информация о силах осцилляторов отдельных полос поглощения, количество которых может достигать 10 у различных ионов. Так же в этом параграфе приводятся формулы для теоретического описания сил осцилляторов, вероятностей переходов, соответствующие правила отбора для электродипольных и магнитодипольных переходов и выражения для сил линий и сил осцилляторов, непосредственно вычисляемых из экспериментальных данных.

В параграфах 1.4 кратко описаны сложности, связанные с выращиванием оптически однородных монокристаллов со структурой шеелита. Описаны проблемы связанные с ростом активированных кристаллов без появления участков ростовой полосчатости, вызывающих макроскопические напряжения и приводящих к эффектам неоднородности показателя преломления и двулучепреломления монокристалла. В конце параграфа описаны соответствующие условия роста и исходные составы шихты при выращивании активированных монокристаллов SrWO_4 : Nd, SrMoO_4 : Nd и PbWO_4 : Er.

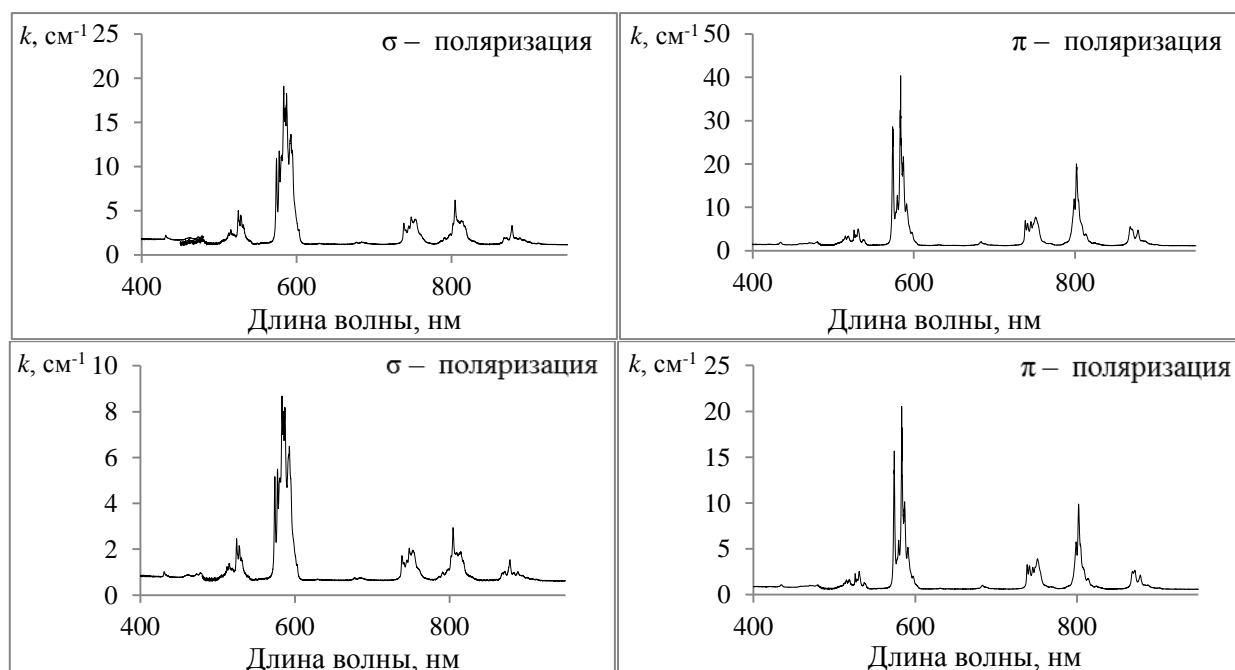
Во второй главе изложены методы расчёта спектроскопических параметров кристаллов и методика регистрации спектров поглощения. В параграфе 2.1 приведены общие литературные

сведения о механизмах электронных переходов в редкоземельных ионах, находящихся в кристаллическом поле, расчётные формулы сил линий, сил осцилляторов и вероятностей электронных переходов. В параграфе 2.2 приводятся формулы, которые применялись для расчёта сил линий на основе поляризационных спектров поглощения, подробно описан способ вычисления параметров Джадда-Офельта и формулы расчёта погрешностей. В параграфе 2.3 приводятся формулы, с помощью которых производился расчёт люминесцентных параметров исследуемых кристаллов.

В третьей главе излагаются результаты проведённых измерений и вычислений спектроскопических параметров. В параграфе 3.1 и в приложении 1 представлены спектры поглощения активированных неодимом монокристаллов вольфраматов и молибдата стронция.

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 активированных неодимом кристаллов вольфраматов стронция регистрировались со спектральным разрешением 1 нм в области 300-950 нм, спектры поглощения $\text{SrMoO}_4: \text{Nd}^{3+}$ – со спектральным разрешением 1 нм в области 450-950 нм. Измерения производились при $T = 300 \text{ K}$ на спектрофотометре ЛОМО СФ-256 УВИ. Измеренные спектры поглощения приведены на рис. 3.



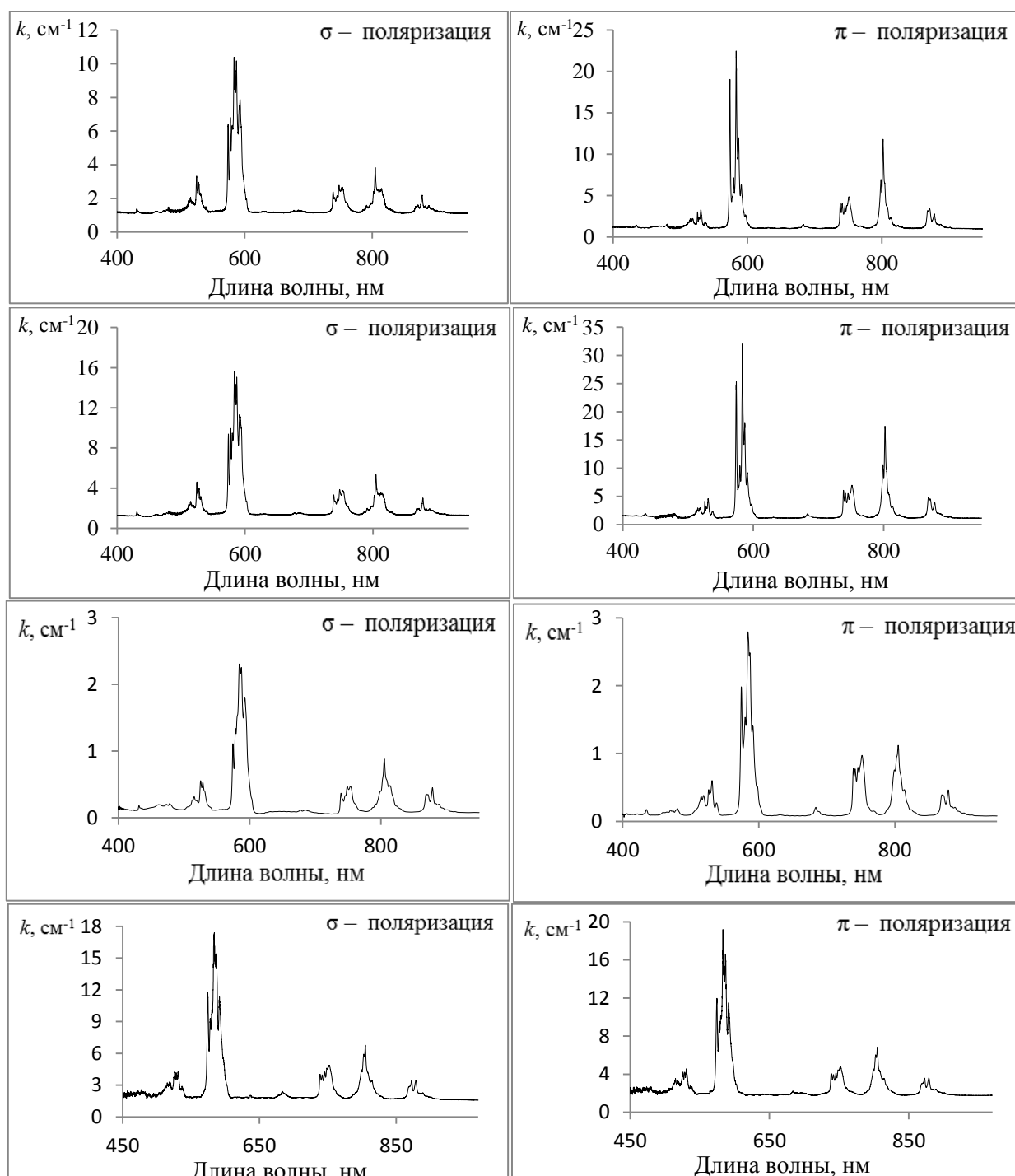


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 2%, SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 1% + WO_3 ат. 1,5%, SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 1%, SrWO_4 : NdTaO_4 ат. 2%, SrWO_4 : NdNbO_4 ат. 1,5%, SrMoO_4 : NdNbO_4 ат. 1% соответственно

В параграфе 3.2 приведены результаты вычислений по методу, разработанному Джаддом и Офельтом, согласно которому значения сил линий, могут быть вычислены с одной стороны из суммы пар произведений квадратов матричных элементов переходов примесного иона $U^{(t)}$, которые слабо зависят от окружения [5], умноженных на соответствующие им параметры интенсивности Ω_t . С другой стороны

силы линий находятся экспериментально из интегральных спектров поглощения электромагнитного излучения. Данная процедура необходима для оценки точности поведённых вычислений. Величина погрешности оценивалась из среднеквадратичного отклонения сил линий, которая рассчитывалась следующей формуле:

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

Таблица 1

Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 2%

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 2

Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% + WO₃ ат. 1,5%

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

Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1%

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 4

Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdTaO₄ ат. 2%

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	16,80	42,39	25,33	1,00	0,94
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	805	49,48	120,80	73,25	3,15	2,81
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	748	35,87	78,51	50,08	2,32	2,62
⁴ F _{9/2}	682	2,28	1,26	1,94	0,10	0,20
² H _{11/2}	633	0,44	0,71	0,53	0,03	0,05
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583	211,18	246,19	222,85	13,04	13,03
² K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	525	34,45	36,00	34,97	2,25	1,92
⁴ G _{11/2} + ² D _{3/2} + ² G _{9/2} + ² K _{15/2}	478	1,72	2,64	2,03	0,14	0,29
² P _{1/2}	431	1,24	0,98	1,15	0,09	0,13
RMS $\Delta S = 0,63 \times 10^{-20}$ см ²						

Таблица 5

Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1,5%

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 6

Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы осцилляторов в кристалле SrMoO₄: NdNbO₄ ат. 1%

Возбужденное 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	18,56	27,86	24,76	1,25	0,99
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	805	42,78	65,65	58,03	3,19	3,09
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	748	29,43	52,41	44,75	2,74	2,93
⁴ F _{9/2}	682	1,87	2,59	2,35	0,15	0,22
² H _{11/2}	633	0,43	0,47	0,46	0,03	0,05
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583	187,56	216,25	206,69	14,10	14,22
⁴ G _{9/2} + ⁴ G _{7/2} + ² K _{13/2}	525	33,67	37,36	36,13	2,68	2,07
⁴ G _{11/2} + ² D _{3/2} + ² G _{9/2} + ² K _{15/2}	478	3,85	5,49	4,94	0,43	0,31
RMS $\Delta S = 0,42 \times 10^{-20}$ см ²						

Затем составляется система уравнений вида:

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

Здесь 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. $N > 3$, представляет собой количество переходов, наблюдаемых в спектре поглощения.

Затем ищем минимум, взяв производные по параметрам Ω_i , приравнявая их нулю. Получаем систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma^2}{\partial \Omega_2} &= -2 \sum_{j=1}^N [U_{j1} (S_j^{meas} - \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i)] = 0 \\ \frac{\partial \sigma^2}{\partial \Omega_4} &= -2 \sum_{j=1}^N [U_{j2} (S_j^{meas} - \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i)] = 0 \\ \frac{\partial \sigma^2}{\partial \Omega_6} &= -2 \sum_{j=1}^N [U_{j3} (S_j^{meas} - \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i)] = 0 \end{aligned}$$

Решив данную систему, получаем значения всех трех параметров Ω_i , которые приведены в таблице 7.

Таблица 7

Параметры интенсивности Джадда-Офельта и спектроскопического качества ионов Nd³⁺ в кристаллах SrWO₄ и SrMoO₄ со структурой шеелита при различных активирующих составах с учётом отражений на гранях образцов

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
SrMoO ₄ : NdNbO ₄ ат.1%	14,03	4,36	4,05	1,08

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. Результаты исследования согласуются с тем, что сверхчувствительные переходы иона Nd^{3+} в кристаллической матрице являются сильно зависящими от структуры кристаллической решётки и от симметрии окружения примесного иона.

Далее в параграфе 3.2 с целью установления связи состав-структура-свойство исследуется концентрационная зависимость параметров интенсивности ионов неодима в кристаллах вольфраматов стронция. Для этого проведен расчёт параметров Джадда-Офельта в кристаллах вольфрамата стронция, в зависимости от концентрации Nd^{3+} .

Таблица 8

Значения параметров интенсивности ионов неодима 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	[6]
	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	[7]
	1	13,58	4,47	4,46	-
	1,5	13,17	4,55	4,50	-
	2	12,71	4,28	4,01	-

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 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 параметра интенсивности Ω_2 .

Параметр интенсивности Ω_6 , как указывается в статье [8], более зависит от изменений электронной плотности $4f$ и $5d$ орбиталей, ковалентность на него влияет иначе, чем 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 5 -орбитали или отталкивают $5d$ -электроны. Таким образом, увеличение передачи σ -электрона от лиганда дает уменьшение $5d$ -электронной плотности редкоземельного иона и, как следствие уменьшение Ω_6 .

В параграфе 3.3 исследуются люминесцентные свойства кристаллов $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^3$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^3$.

Таблица 9

Вычисленные значения сечений испускания, скорости переходов, коэффициентов ветвления люминесценции, радиационные времена возбужденных мультиплетов и квантовый выход

SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат.1%						
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	2,1		2112	43,6	0,90
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1052	7,1	6,0	2264	46,8	
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1333	2,6	2,4	440	9,1	
$\tau_r \text{ } ^4F_{3/2}, \text{ с}$	207×10^{-6}					
SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат.2%						
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	2,3		1998	44,6	0,84
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1052	6,1	5,6	2064	46,1	
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1333	2,2	2,1	395	8,8	
$\tau_r \text{ } ^4F_{3/2}, \text{ с}$	223×10^{-6}					
SrWO ₄ : NdTaO ₄ ат.2%						
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	1,9		1564	41,3	0,80
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1052	5,4	5,0	1833	48,5	
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1333	2,2	2,0	367	9,7	
$\tau_r \text{ } ^4F_{3/2}, \text{ с}$	234×10^{-6}					
SrMoO ₄ : NdNbO ₄ ат.1%						
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	
$\tau_r \text{ } ^4F_{3/2}, \text{ с}$	174×10^{-6}					

Сравнивая значения скоростей переходов A и коэффициентов ветвления люминесценции β с уровня ${}^4F_{3/2}$ на нижележащие мультиплеты ионов неодима в кристалле вольфрамата со значениями этих параметров в кристалле молибдата стронция, можно заключить, что замена атомов вольфрама атомами молибдена незначительно сказывается на времени жизни самого уровня ${}^4F_{3/2}$ и увеличивает значения скоростей радиационных переходов с данного уровня. Так же изменяется количественное соотношение переходов между каналами люминесценции (около 4%) с уровня ${}^4F_{3/2}$ на нижележащие ${}^4I_{x/2}$ мультиплеты.

В параграфе 3.4 приведены спектры поглощения монокристаллов $PbWO_4: Er^{3+}$ [9]. В параграфе 3.5 исследуются спектроскопические характеристики ионов эрбия, находящихся в кристаллической матрице вольфрамата свинца со структурой шеелита.

Таблица 10

Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы осцилляторов и силы линий в кристаллах вольфрамата свинца, активированного эрбием

PbWO ₄ : Er ³⁺ , ат. 0,3%				
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				
PbWO ₄ : Er ³⁺ , ат. 0,4%				
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				

Продолжение таблицы 10

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

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 всех переходов, что позволяет определить нижнюю границу наиболее эффективной концентрации активатора. Далее в параграфе 3.5 исследуется концентрационная зависимость параметров интенсивности ионов эрбия в кристаллах вольфрамата свинца. Вычисленные значения параметров Джадда-Офельта в рамках данной работы, а так же полученные авторами других работ [10, 11], приведены в таблице 11.

Таблица 11

Значения параметров интенсивности ионов 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	–
	0,4	8,14	0,97	0,40	–
	0,5	8,50	1,18	0,40	–
	1,6	3,86	1,11	0,12	[10]
	2,0	2,13	0,50	0,47	[11]

В области малых концентраций наблюдаются небольшие колебания значений параметров интенсивности $\Omega_{2;4;6}$. Затем при превышении уровня легирования 1% и при последующем увеличении концентрации активатора происходит уменьшение их значений, что может говорить о появлении эффекта концентрационного тушения.

В параграфе 3.6 исследуются люминесцентные параметры, активированных эрбием кристаллов вольфраматов свинца,

вычислены значения вероятностей межмультиплетных, рассчитано радиационное время возбуждённых уровней; коэффициенты ветвления люминесценции и пиковые сечения лазерных переходов.

Таблица 12

Ширины линий люминесценции и сечения испускания Er^{3+} перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

$\text{PbWO}_4: \text{Er}^{3+}$, 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 увеличивает вероятность переходов между мультиплетами ионов эрбия, что обуславливает увеличение значение сечения испускания ионов эрбия.

Таблица 13

Вычисленные значения коэффициентов ветвления люминесценции, скорости переходов и радиационные времена возбужденных мультиплетов $\text{Er}^{3+}: \text{PbWO}_4$

Переход	λ , нм	Er: 0,3 ат.%		Er: 0,4 ат.%		Er: 0,5 ат.%	
		β , %	A , с^{-1}	β , %	A , с^{-1}	β , %	A , с^{-1}
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1539	100	104,4	100	134,0	100	138,1
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	22,6	9,2	27,9	9,5	29,3
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	987	90,9	225,6	90,8	273,6	90,5	279,6
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	1,1	0,4	1,3	0,4	1,5
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1699	13,5	35,4	16,1	48,6	13,7	48,5
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	807	86,1	226,6	83,4	251,5	85,9	304,1
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	95,9	4,7	117,5	4,2	120,0
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1143	6,1	130,1	5,9	147,9	5,8	167,1
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	656	89,4	$1,9 \times 10^3$	89,4	$2,2 \times 10^3$	90,0	$2,6 \times 10^3$
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	61,2	4,1	76,7	4,4	83,1
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3196	0,1	0,4	0,1	0,6	0,1	0,6
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1214	2,2	30,1	2,3	40,5	2,2	41,2
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	842	25,6	348,7	25,7	483,1	25,6	479,1
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	545	67,7	922,2	68,0	$1,3 \times 10^3$	67,7	$1,3 \times 10^3$
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 главе 4 приведены результаты стереоатомного анализа кристаллов вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита при нормальных условиях, а так же при повышенном внешнем давлении.

Для решения данной задачи проведен стереоатомный анализ соединений на базе программного комплекса TOPOS, объединяющего в себе методы геометрического и топологического анализа структуры кристаллов на основе экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа или нейтронного рассеяния.

В параграфе 4.1 вычислены параметры полиэдров Вороного-Дирихле и объёмы пересечений в рамках метода пересекающихся сфер.

Таблица 14

Параметры полиэдров Вороного-Дирихле атомов Me (Ca; Sr; Pb; Ba), углы и расстояния до атомов кислорода O в кристаллах со структурой шеелита

	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	0,08143	0,08128	0,08130	0,0811	0,08128	0,08131	0,08125	0,08109
$S_{ang\ 1-4}$	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

Величины объемов пересечений атомов Me (Ca; Sr; Pb; Ba) с атомами кислорода O в кристаллах со структурой шеелита, рассчитанные в рамках метода пересекающихся сфер

	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

В параграфе 4.2 приводятся результаты стереоатомного анализа монокристаллов вольфрамата и молибдата кальция, в зависимости от величины внешнего давления, оказываемого на образцы.

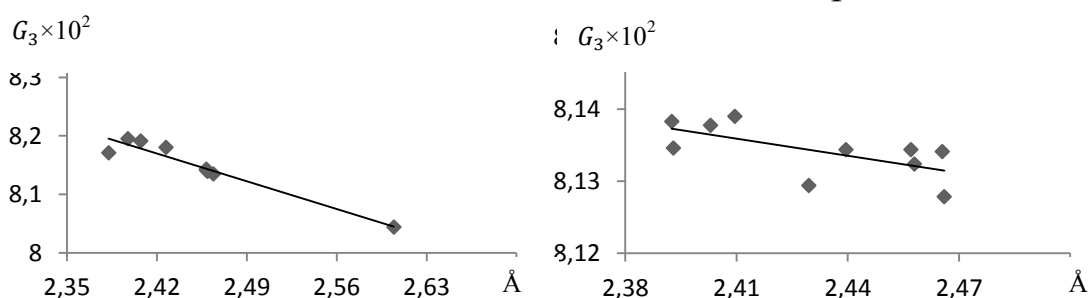


Рис. 4. Зависимости степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атомов кальция от среднего расстояния между ними и атомами кислорода в кристаллах CaWO₄ и CaMoO₄ в диапазоне давлений от <0,1 до 5,7 ГПа

В кристалле CaWO₄ 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 CaMoO₄. Однако можно отметить плавное изменение G_3 от расстояния между атомами.

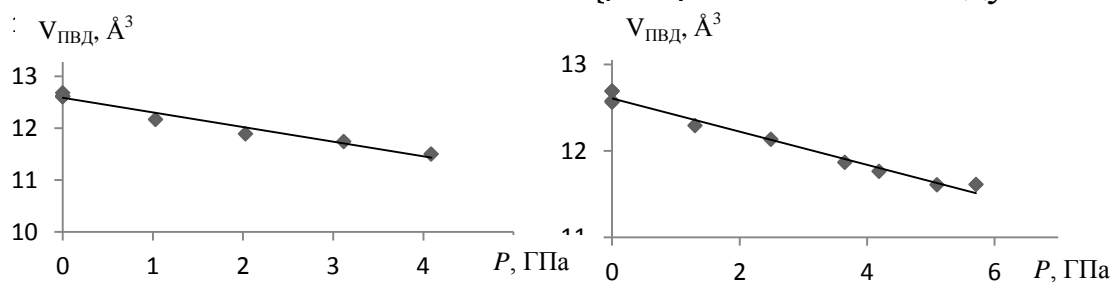


Рис. 5. Зависимости объёмов полиэдров Вороного-Дирихле атомов Ca от величины внешнего давления, оказываемого на кристаллы CaWO₄ и CaMoO₄

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 5,7 ГПа.

В заключении кратко сформулированы результаты диссертационного исследования.

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 SrWO_4 : NdNbO_4 ат.2% и SrWO_4 : 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 \AA^3 до 11,499 и 11,608 \AA^3 , их степени сферичности G_3 от 0,080439746 и 0,081278287 до 0,081948884 и 0,081382938, величины объёмных пересечений типа r_s - R_{CD} от 1,3852 и 1,3465 \AA^3 с ближайшим, 1,0032 и 1,4488 \AA^3 с дальним кислородным тетраэдром до 1,5338 и 1,4307 \AA^3 с ближайшим, 1,4663 и 1,5324 \AA^3 с дальним кислородным тетраэдром в диапазоне давлений от $<0,1$ до 5,7 ГПа соответственно.

Список цитируемой литературы:

1. 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.
2. Серёжкин В.Н. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов / В.Н. Серёжкин, Д.В. Пушкин. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2004. – 64 С.
3. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B.R. Judd // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 127. – P. 750-762.
4. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G.S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519.
5. Spectroscopy of a new laser garnet $\text{Lu}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}: \text{Nd}^{3+}$ / А.А. Камински, G. Boulon, M. Buoncristian et al. // Phys. Stat. Sol. – 1994. – Vol. 141. – P. 471-494.

6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Visible up-conversion luminescence in Er^{3+} doped PbWO_4 single crystals / Yanlin Huang, Hyo Jin Seo, Yu Yang etc. // *Materials Chemistry and Physics* – 2005. – Vol. 91. – P. 424-430.
11. Huang Y. Luminescence enhancement of Er^{3+} ions and energy transfer in PbWO_4 single crystals / Y. Huang, X. Feng // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 36. – P. 1783-1788.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.

6. 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.

7. Скачедуб А.В. Исследование концентрационной зависимости параметров интенсивности ионов эрбия в кристаллах вольфрамата свинца // А.В. Скачедуб, В.А. Клименко // Материалы 10 международной научно-практической конференции "Новейшие научные достижения". – Бял ГРАД-БГ ООД. – 2014. – С. 69-72.

8. Исаев В.А. Стереоатомный 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.

9. 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.