

УДК 535.33

UDC 535.33

ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ИОНОВ НЕОДИМА В КРИСТАЛЛЕ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

INTENSITY PARAMETERS OF NEODYMIUM IONS IN STRONTIUM TUNGSTATE CRYSTAL

Исаев Владислав Андреевич
д.физ.-мат.н., профессор

Isaev Vladislav Andreevich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor

Скачедуб Александр Валерьевич
аспирант

Skachedub Alexander Valerevich
postgraduate student

Клименко Валерий Андреевич
аспирант

Klimenko Valery Andreevich
undergraduate student

Плаутский Павел Геннадьевич
инженер

Plautskiy Pavel Gennadevich
engineer

Лебедев Андрей Валерьевич
инженер
КубГУ, Краснодар, Россия

Lebedev Andrey Valerevich
engineer
KubSU, Krasnodar, Russia

Расчитаны параметры интенсивности ионов Nd³⁺ в монокристалле SrMoO₄, выращенном модифицированным методом Чохральского. Показано изменение значений этих параметров при замене атомов вольфрама W⁶⁺ атомами молибдена Mo⁶⁺ в матрицах SrMeO₄ со структурой шеелита, обусловленной меньшей экранировкой ядра Mo⁶⁺ по сравнению с W⁶⁺

Intensity parameters of neodymium ions in doped SrWO₄ monocrystals, grown by modified Czochralski method, are calculated. Changes in the values of these parameters when replacing the tungsten atoms W⁶⁺ atoms of molybdenum Mo⁶⁺ in the matrices SrMeO₄ with the scheelite structure due to less screening of the nucleus Mo⁶⁺ compared with W⁶⁺ are shown

Ключевые слова: НЕОДИМ, ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ, РАДИАЦИОННОЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ, КОЭФФИЦИЕНТ ВЕТВЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Keywords: NEODYMIUM, INTENSITY PARAMETERS, RADIATIVE LIFETIME, BRANCHING RATIO OF LUMINESCENCE.

Введение

Важная задача современной лазерной физики - расширение спектрального диапазона лазерного излучения, а так же поиск новых перспективных лазерных сред. Области практического применения излучения различных длин волн - лазерные дальнометры, приборы для лазерного зондирования, локации, медицины, адаптивной оптики. Создание активных сред с заданными свойствами требует проведения детальных спектроскопических исследований широкого круга конденсированных систем с редкоземельными ионами. Эти исследования направлены на выявление физической и энергетической структуры центров люминесценции, схем оптических и безызлучательных переходов

между уровнями центров, процессов, происходящих в возбуждённом состоянии центров.

Монокристаллы $PbWO_4$, $SrWO_4$, $SrMoO_4$ относящиеся к группе шеелита, имеют большой потенциал для создания источников и преобразователей лазерного излучения. Структура шеелит позволяет введение ионов – активаторов редкоземельных элементов, замещающих собой двухвалентные атомы металлов, без существенного искажения решётки. Эти кристаллы обладают высокими акустооптическими характеристиками, высокими показателями механической прочности и лучевой стойкости, не являются гигроскопичными. Поэтому кристаллы вольфраматов и молибдатов двухвалентных металлов являются исключительно перспективными активными лазерными средами, а так же ВКР преобразователями электромагнитного излучения.

В данной работе исследовался активированный неодимом кристалл молибдата стронция со структурой шеелита, выращенный модифицированным методом Чохральского, с использованием дополнительного нагревателя в зоне роста. Исследование ростовых условий при использовании данной методики и предложенный способ оптимизации параметров роста подробно описан в статье [1].

Рост кристаллов и методы исследования

Кристалл молибдата стронция, активированный неодимом, был выращен методом Чохральского из платинного тигля в воздушной атмосфере. Скорость вытягивания составляла 3 мм/ч, скорость вращения штока – 40 об/мин. Над тиглем устанавливался платиновый нагреватель сопротивления (детальное описание конструкции теплового узла изложено в [1]). 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 $150^\circ \text{C}/\text{час}$.

Для измерений спектров поглощения из цилиндрической части полученного кристалла изготавливались плоскопараллельные пластины, толщиной 2.7 мм, с полированными поверхностями, ориентированные параллельно плоскости [100].

Поляризованные спектры поглощения исследуемого кристаллического образца молибдата стронция регистрировались со спектральным разрешением 0.6 нм в области 450–950 нм при $T = 300 \text{ К}$ на спектрофотометре ЛОМО СФ – 256 УВИ приведены на рисунках 1 – 2.

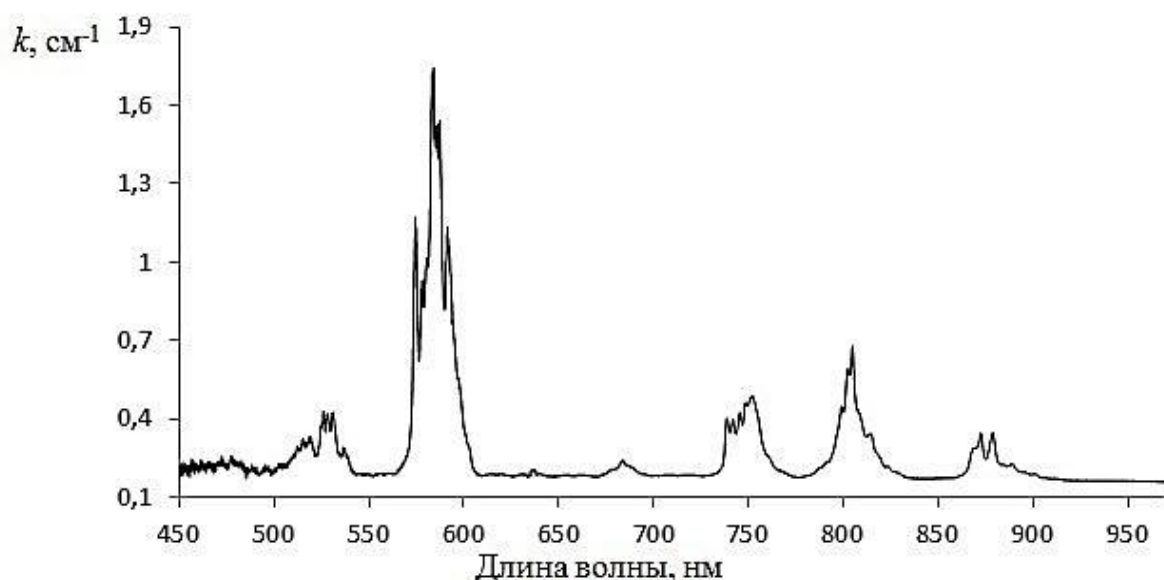


Рисунок 1. σ – спектр поглощения кристалла $\text{SrMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат.1%

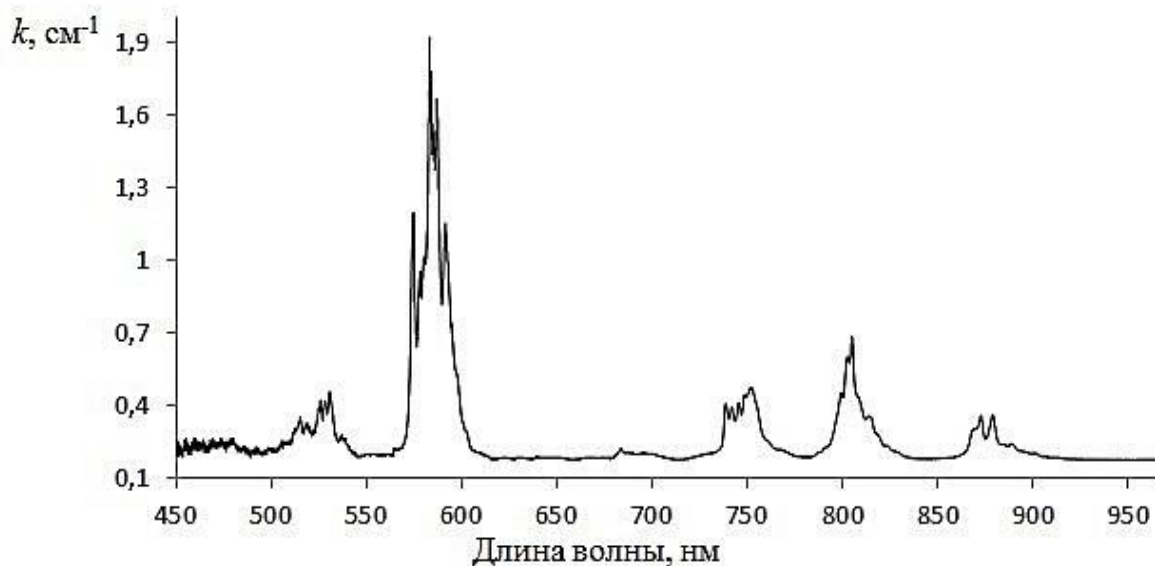


Рисунок 2.п – спектр поглощения кристалла SrMoO₄: NdNbO₄ ат.1%

Поляризованные спектры поглощения кристаллов вольфраматов стронция состоят из шести групп линий переходов ионов Nd³⁺ с основного состояния $^4I_{9/2}$ на возбуждённые энергетические уровни иона неодима: $^4G_{9/2} + ^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$; $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$; $^4F_{9/2}$; $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$; $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$; $^4F_{3/2}$ с максимумами поглощения вблизи длин волн 525, 584, 682, 747, 805 и 878 нм соответственно.

Неодим

Активированные трёхвалентными ионами Nd³⁺ кристаллы, наряду с некоторыми другими редкоземельными ионами, являются одними из самых широко используемых лазерных материалов. Схема энергетических уровней и лазерных переходов в ионе неодима изображена на рисунке 3.

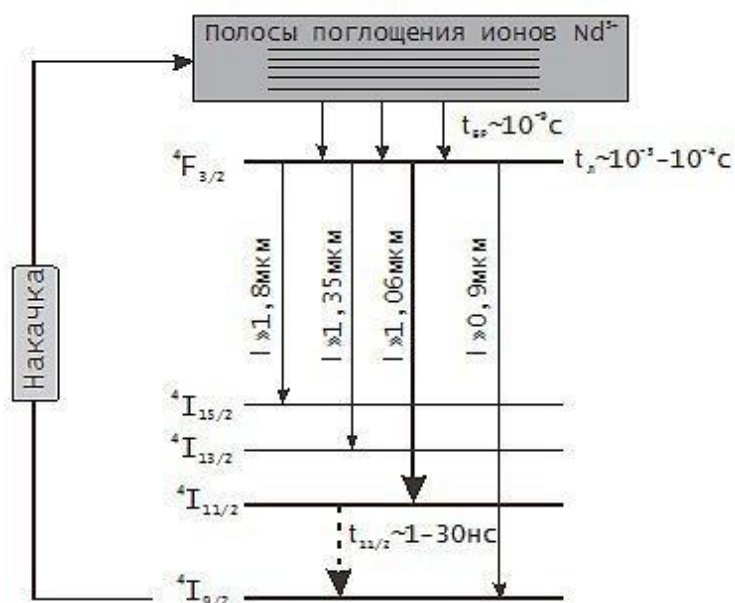


Рисунок 3. Схема энергетических уровней и основных лазерных переходов иона Nd³⁺

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 Nd³⁺ практически не зависит от кристаллической матрицы, но значения интегральных интенсивностей и сил осцилляторов ионов неодима в зависимости от выбранной матрицы могут изменяться в 2-3 раза. Заметим, что значения сечений поглощения Nd³⁺ в кристаллах на порядок выше, чем для стёкол, что связано с разницей неоднородного уширения линий. Поэтому выбор конкретной кристаллической матрицы определяется особенностями поставленной задачи.

При малой концентрации неодима квантовый выход излучения с метастабильного уровня ${}^4F_{3/2}$ близок к единице для любой матрицы. Тушение люминесценции существенно проявляется только в

высококонцентрированных образцах. Обычно тушение идёт по кросс-релаксационному типу и усиливается миграцией возбуждений.

Теоретические методы и расчёты

Для расчета интенсивностей вынужденных дипольных переходов необходимо знание всех энергий и собственных функций конфигураций $4fn-1$ примесных ионов, а также нечетной части потенциала кристаллического поля, что представляет собой крайне сложную задачу. Применяя методы тензорной алгебры Рака, Джадд [2] и Офельт [3] решили данную проблему следующим образом.

Согласно теории Джадда – Офельта, силы осцилляторов электродипольного перехода определяются следующей формулой:

$$f_{calc}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 m c}{3h(2J+1)\lambda} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \langle U^{(t)} \rangle \rangle_{(S,L,J) \rightarrow (S',L',J')}^2,$$

где J и J' – суммарный угловой момент верхнего и нижнего уровней, λ – длина волны полосы поглощения, соответствующая переходу $J \rightarrow J'$, c – скорость света, m – масса электрона, e – заряд электрона, h – постоянная Планка, Ω_t – параметры Джадда – Офельта, $\langle \langle U^{(t)} \rangle \rangle$ – дважды редуцированные матричные элементы ранга t между электронными состояниями, характеризуемыми квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') .

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 [4]. Правила отбора, которым должны удовлетворять волновые функции начального и конечного состояний

системы, для того чтобы матричный элемент $U^{(6)}$ 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 .

Таблица 1. Значения дважды редуцированных матричных элементов единичного тензорного оператора ранга t для неодима

Переход	Длина волны, нм	U^2 , отн. ед.	U^4 , отн. ед.	U^6 , отн. ед.
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	881	0	0.2293	0.0548
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	809	0.0010	0.2371	0.3972
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	803	0.0092	0.0080	0.1155
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	740	0.0010	0.0423	0.4246
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	740	0	0.0027	0.2352
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	682	0.0009	0.0092	0.0417
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	633	0.0001	0.0027	0.0104
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	581	0.8979	0.4093	0.0359
$^2G_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	581	0.0757	0.1848	0.0314
$^2K_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	533	0.0069	0.0002	0.0312
$^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	526	0.0550	0.1571	0.0553

Значения матричных элементов $U^{(6)}$ между электронными состояниями, характеризуемыми квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') , определены для всех возможных электронных конфигураций редкоземельных химических элементов [5]. Инфракрасные переходы $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ определяются значениями матричных элементов U^4 и U^6 , в то время как переход $^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ определяется значениями U^2 и U^4 .

Измеренные силы осцилляторов могут быть получены из следующего выражения:

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

где N_0 – концентрация ионов Er^{3+} , $\int k(\lambda) d\lambda$ – интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра поглощения, который рассчитывается следующим образом:

где $\int D d\lambda$ – интегральное поглощение, D – оптическая плотность, L – толщина кристалла.

Концентрация примесных ионов неодима в кристалле составляла 1% от атомов стронция. Численное значение равно $1.14 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 1. Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы осцилляторов в кристалле $\text{SrMoO}_4: \text{Nd}^{3+}$, ат. 1%

Возбужденное состояние	λ , нм	Γ_{σ} , нм·см ⁻¹	Γ_{π} , нм·см ⁻¹	Γ_{average} , нм·см ⁻¹	$f_{\text{meas}} \times 10^{-6}$, отн. ед.	$f_{\text{calc}} \times 10^{-6}$, отн. ед.
$^4\text{F}_{3/2}$	878	23.61	29.70	25.64	3.75	4.11
$^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	805	50.15	63.02	54.44	3.10	1.99
$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	747	50.71	55.38	52.27	2.93	2.82
$^4\text{F}_{9/2}$	682	7.97	3.80	6.58	1.39	1.13
$^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	584	224.31	212.74	220.45	64.45	64.71
$^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$	525	40.66	33.84	38.37	14.42	11.36

Применяя методику, разработанную Джаддом и Офельтом для сил осцилляторов, которые могут быть вычислены с одной стороны из суммы пар произведений квадратов матричных элементов переходов примесного иона U_{ij} , которые слабо зависят от окружения, умноженных на соответствующие им параметры интенсивности Ω_t . С другой стороны силы осцилляторов находятся экспериментально из интегральных спектров поглощения электромагнитного излучения. Затем составляется система линейных уравнений относительно Ω_t и из условия минимума среднего квадратичного отклонения между измеренными и теоретическими

значениями сил осцилляторов, находятся значения параметров интенсивности Ω_t .

В работе [6] вводится и исследуется параметр спектроскопического

качества $X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$, относительно высокое значение которого, указывает на потенциал материала в качестве использования высокоэффективной лазерной среды.

Таблица 2. Параметры Джадда – Офельта ионов Nd³⁺ ат. 1%

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
Nd ³⁺ : SrMoO ₄	15.30	5.72	4.51	1.27	-
Nd ³⁺ : CaMoO ₄	14.65	4.63	3.87	1.20	[7]
Nd ³⁺ : SrWO ₄	14.34	2.65	5.25	0.51	[8]
Nd ³⁺ : PbWO ₄	11.29	2.18	5.11	0.43	[9]

Несмотря на принадлежность Mo⁶⁺ и W⁶⁺ к одной группе периодической системы, близкие ионные радиусы (0.41 и 0.44 Å соответственно [10]), кристаллохимия соединений молибдена и вольфрама имеет свои особенности. Меньшая экранировка ядра Mo⁶⁺ по сравнению с W⁶⁺ определяет большую ковалентность связи Mo-O [11]. Это различие проявляется в значениях параметров интенсивности. Так же молибдаты подвержены более легкой растворимости, степени восстановления и в более низких температурах плавления по сравнению с вольфраматами.

Зависимость Ω_2 от разности энергий между $4f^N$ и $4f^{N-1}5d^1$ конфигурациями Tb³⁺ исследуется в работе [12]. Увеличение длины волны $4f-5d$ полосы поглощения Tb³⁺ 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 [12], 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 параметров Ω_4 и Ω_6 от ковалентности исследуется в работе [13]. 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 $6s$ оболочка 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.

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 ионов Nd^{3+} по следующей формуле:

$$A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (1)$$

где λ – длина волны соответствующего перехода, n – показатель преломления, который вычислялся из уравнений Зельмеера для

обыкновенного и необыкновенного лучей в кристалле молибдата стронция[14]:

$$n_o^2 = 4.1366 + \frac{7688z}{\lambda^2 - 3637z}$$

$$n_e^2 = 4.1569 + \frac{7635z}{\lambda^2 - 4648z}$$

Таблица 3. Значения квадратов показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей в кристалле SrMoO₄

λ , мкм	n_o^2	n_e^2
0.525	3.688	3.709
0.584	3.646	3.664
0.682	3.599	3.614
0.747	3.579	3.592
0.805	3.564	3.577
0.878	3.550	3.562

В связи с малой концентрацией примесных ионов неодима в исследуемых кристаллах молибдата стронция, 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 в данном случае берётся без уточняющих поправок.

Результаты вычислений вероятностей переходов между мультиплетами неодима в кристалле молибдата стронция, вычисленных по формуле (1), приведены в таблице 4.

Таблица 4. Вычисленные значения вероятностей переходов между мультиплетами ионов Nd³⁺: SrMoO₄

Переход	λ , нм	A_{ed} , с ⁻¹	A_{md} , с ⁻¹
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{9/2}	5405	17.62	0.23
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{11/2}	5000	23.73	0.37
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{9/2}	2597	38.59	-
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	4761	37.27	0.36
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}	2439	37.37	-
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	1680	12.23	-
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1851	23.10	-
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1333	453.63	-
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1052	2482.79	-
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	881	2667.05	-
⁴ F _{5/2} → ⁴ F _{3/2}	10000	1.219	0.03
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{15/2}	1562	206.85	-
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{13/2}	1176	1341.62	-
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{11/2}	952	1012.04	-
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	809	4691.16	-

Электродипольные и магнитодипольные переходы между состояниями $4f^N$ конфигурации запрещены правилами отбора по четности [15]. Ван Флеком [16] показано, что этот запрет в той или иной степени может сниматься за счет нецентросимметричных взаимодействий редкоземельных ионов с окружением, которые вызывают перемешивание состояний противоположной четности. В качестве таких взаимодействий в кристалле могут быть как статические (нечетные члены в разложении по сферическим гармоникам потенциала кристаллического поля), так и динамические (колебания решетки, обуславливающие нарушения инверсной симметрии) части потенциала кристаллического поля.

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:

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

суммирование проводится по всем нижележащим уровням J' .

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

$$\beta_{J \rightarrow J'} = \frac{A_{J \rightarrow J'}}{\sum A_{J \rightarrow J'}} = A_{J \rightarrow J'} \cdot \tau_r$$

Таблица 5. Вычисленные значения коэффициентов ветвления люминесценции и радиационные времена возбужденных мультиплетов Nd³⁺:SrMoO₄

Переход	λ , нм	β
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	5405	100
$\tau {}^4I_{11/2}$, с		56.03×10^{-3}
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	5000	38.5
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	2597	61.5
$\tau {}^4I_{13/2}$, с		16.0×10^{-3}
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	4761	43.1
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	2439	42.8
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	1680	14.0
$\tau {}^4I_{15/2}$, с		11.5×10^{-3}
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1851	0.4
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1333	8.1
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1052	44.1
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	881	47.4
$\tau {}^4F_{3/2}$, с		0.18×10^{-3}
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	10000	<0.1
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1562	2.9
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1176	18.5
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	952	14
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	809	64.7
$\tau {}^4F_{5/2}$, с		0.14×10^{-3}

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

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.

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n_0^2 c \tau_r \Delta\lambda},$$

где, β – соответствующий коэффициент ветвления люминесценции, n_0 – показатель преломления среды, c – скорость света, τ_r – излучательное время жизни уровня, $\Delta\lambda$ – ширина линии испускания на половине ее максимума интенсивности.

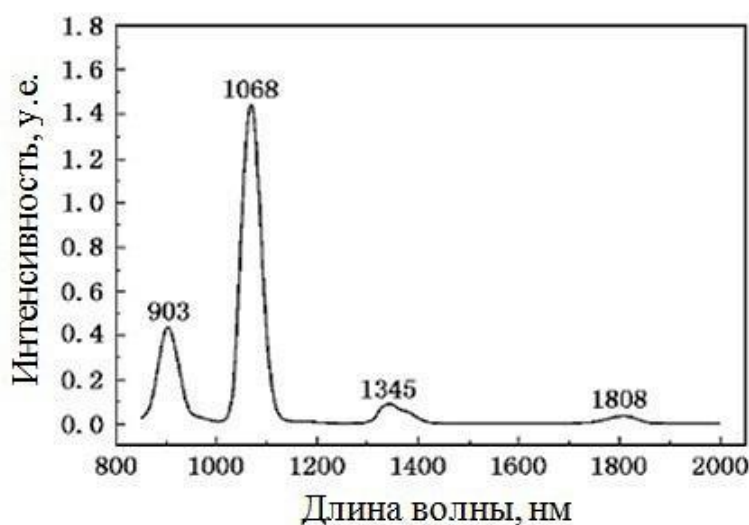


Рисунок 4. Спектр испускания Nd³⁺:SrMoO₄[17]

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 [18].

В работе [17] сообщается, что время жизни люминесценции для уровня ${}^4F_{3/2}$ для $Nd^{3+}:SrMoO_4$ составляет $\tau_f = 200 \times 10^{-6}$. Рассчитанные излучательные времена жизни τ_r возбуждённых состояний ионов Nd^{3+} и коэффициенты ветвления люминесценции β , которые представляют интерес с точки зрения лазерных свойств исследованных кристаллов вольфраматов стронция, приведены в таблице 6.

Таблица 6. Значения эффективных ширин линий люминесценции, сечений вынужденного излучения, скоростей переходов, коэффициентов ветвления люминесценции и излучательных времен жизни $Nd^{3+}:SrMoO_4$

Переход	λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\sigma_p \times 10^{-20}$, см ²	A , с ⁻¹	β	$\tau_r \times 10^{-3}$, с	η , отн. ед.
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	881	44	1.37	2667.05	47.4	0.2	1.12
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1052	44	2.59	2482.77	44.1		
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1333	64	0.84	453.63	8.1		
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1851	61	0.16	23.10	0.4		

Таблица 7. Значения эффективных ширин линий люминесценции, сечений вынужденного излучения, скоростей переходов, коэффициентов ветвления люминесценции и излучательных времен жизни $Nd^{3+}:SrWO_4$ [9]

Переход	λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\sigma_p \times 10^{-20}$, см ²	A , с ⁻¹	β	$\tau_r \times 10^{-3}$, с	η , отн. ед.
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	881	32	2.57	1385.14	37.6	0.23	0.83
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1052	20	12.39	1882.31	51.1		
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1333	28	3.23	393.60	10.7		
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1851			20.24	0.6		

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 10%) с уровня ${}^4F_{3/2}$ на нижележащие ${}^4I_{x/2}$ мультиплеты.

Заключение

В настоящей работе на основе поляризованных спектров поглощения, снятых при $T = 300\text{ K}$, исследуемого кристалла $\text{SrMoO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат.1% вычислены значения сил осцилляторов переходов из основного состояния ${}^4I_{9/2}$ иона неодима на возбуждённые мультиплеты ${}^4G_{9/2}+{}^4G_{7/2}+{}^2K_{13/2}$; ${}^4G_{5/2}+{}^2G_{7/2}$; ${}^4F_{9/2}$; ${}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$; ${}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$; ${}^4F_{3/2}$. Методом Джадда – Офельта определены параметры интенсивности ионов Nd^{3+} , значения которых равны $\Omega_2 = 15.30$, $\Omega_4 = 5.72$ и $\Omega_6 = 4.51$.

С использованием значений вышеприведённых параметров интенсивности переходов в исследованных кристаллах вольфраматов стронция рассчитаны излучательные времена жизни τ_r возбуждённых состояний Nd^{3+} , коэффициенты ветвления люминесценции и квантовая эффективность переходов между мультиплетными ионами неодима.

Используя данные нашей более ранней работы [8], можно заключить, что замена атомов вольфрама W^{6+} атомами молибдена Mo^{6+} в матрице SrMoO_4 со структурой шеелита, активированной ионами Nd^{3+} , ведёт к перераспределению 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 $\text{Mo}-\text{O}$. Так же изменяется количественное соотношение переходов между каналами люминесценции (около 10%) с уровня ${}^4F_{3/2}$ на нижележащие ${}^4I_{x/2}$ мультиплеты.

Список использованных источников

1. Исаев В.А., Игнатъев Б.В., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Аванесов С. А. Теплофизические особенности роста крупных монокристаллов вольфрамата бария для ВКР - преобразования лазерного излучения // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2012. № 2.
2. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 127. – P. 750-762.
3. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519.
4. Интенсивность f-переходов редкоземельных ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната / И.А. Белова, Ф.А. Большиков, Ю.К. Воронько и др. // физика твердого тела. – 2008. – том 50. – вып. 9. – С. 1552 – 1558.
5. 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.
6. Kaminskii A. A. Laser Crystals / A. A. Kaminskii. – Springer, Berlin, 1981. – 456 P.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Shannon R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, C. T. Previt // Acta Crystallographia B. – 1969. – Vol. 25. - № 5. – P. 925-9462.
11. Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов / Л. Н. Лимаренко, Ф. П. Алексеев, М. В. Пашковский и др. -Львов: Вицашкола, 1978. – 160 с.
12. Ebendorff-Heidepriem H. Tb^{3+} -f-dabsorption as indicator of the effect of covalency on the Judd – Ofelt Q_2 parameter in glasses / H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1999. – Vol. 248. – P. 247-252.
13. 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.
14. 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.
15. Кондон Е. Теория атомных спектров. / Е. Кондон, Г. Шортли. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 438 с.
16. VanVleck J.H. The puzzle of rare-earth spectra in solids // J. H. Van. Vleck // J. Phys. Chem. – 1937. –Vol. 41. - № 1. – P. 67-80.
17. Spectroscopic properties of self-excited Raman scattering of the Nd^{3+} : $SrMoO_4$ crystal / H Lin, S Feng, W Cong-Shang et al // Acta Physica Sinica – 2007. – Vol. 56. - № 3. – P. 1751-1757.
18. Кузьмичева Г.М. «Структурная обусловленность свойств». Часть III. «Кристаллохимия лазерных кристаллов»-М.: МИТХТ. 2004 г. – с. 80.

References

1. Isaev V.A., Ignat'ev B.V., Lebedev A.V., Plautskij P.G., Avanesov S. A. Teplofizicheskie osobennosti rostakrupnyh monokristallov vol'framatabarijadlja VKR preobrazovanija lazernogo izlucheniya // Jekologicheskij vestnik nauchnyh centrov Chernomorskogo jekonomicheskogo sotrudnichestva. 2012. № 2. (In Russian)
2. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare - earth ions / B. R. Judd // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 127. – P. 750-762.
3. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519.
4. Intensivnost' f-f perehodov redkozemel'nyh ionov Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ v kristallah kal'ci-niobij-gallievogogranata / I.A. Belova, F.A. Bol'shikov, Ju.K. Voron'koi dr. // fizikatverdgotela. – 2008. – tom 50. – vyp. 9. – S. 1552 – 1558
5. 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.
6. Kaminskii A. A. Laser Crystals / A. A. Kaminskii. – Springer, Berlin, 1981. – 456 P.
7. Spectroscopic study of floating zone technique - grown Nd³⁺ - doped Ca MoO₄ / L. H. C. Andrade, D. R. Ardila, L. B. Barbosa et al // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 29. – P. 55-64.
8. Parametry intensivnosti ionov neodima v kristallah vol'framatov stroncija / V.A. Isaev, A.V. Skachedub, V.A. Klimenkoi dr. // Jekologicheskij vestnik nauchnyh centrov Chernomorskogo jekonomicheskogo sotrudnichestva. – 2013. – T. 1. – S. 32-41. (In Russian)
9. Effect of annealing treatment on spectroscopic properties of a Nd³⁺-doped PbWO₄ single crystal / Y. Chen, Y. Lin, Z. Luo et al // J. Opt. Soc. Am. B. – 2005. – Vol. 22. - № 4. – P. 898-904.
10. Shannon R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, C. T. Previt // Acta Crystallografia V. – 1969. – Vol. 25. - № 5. – P. 925-9462.
11. Vlijanije strukturnyh defektov na fizicheskie svoystva vol'framatov / L. N. Limarenko, F. P. Alekseev, M. V. Pashkovskij dr. -L'vov: Vishhashkola, 1978. – 160 s. (In Russian)
12. 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.
13. 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.
14. Thermal and optical properties of Tm³⁺: SrMoO₄ crystal / Xinghua Ma, Zhenyu You, Zhaojie Zhu et al // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 465. – P. 406-411.
15. Kondon E. Teorija atomnyh spektrov. / E. Kondon, G. Shortli. – M.: Izdatel'stvo inostranoj literatury, 1949. – 438 s
16. 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.
17. 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.
18. Kuz'micheva G.M. «Strukturnaja obuslovlennost' svoystv». Chast' III. «Kristallohimija lazernyh kristallov» - M.: MITHT. 2004 g. – s. 80