

УДК 535.33

ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ИОНОВ НЕОДИМА В КРИСТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМАТОВ СТРОНЦИЯ¹

*Исаев В. А.², Скачедуб А. В.³, Клименко В. А.⁴, Плаутский П. Г.⁵,
Лебедев А. В.⁶*

INTENSITY PARAMETERS OF NEODYMIUM IONS IN STRONTIUM TUNGSTATE CRYSTALS

Isaev V. A., Skachedub A. V., Klimenko V. A., Plautskiy P. G., Lebedev A. V.

Intensity parameters of neodymium ions in doped SrWO₄ monocrystals, grown by modified Czochralski method, are calculated. Increased quantity of intensity parameters Ω_2 in strontium tungstate crystals in comparison with garnet fluoride crystals are supposed to be conditioned by existence of Nd³⁺ optical centers, possessed surrounding's symmetry below S_4 .

Keywords: strontium tungstate, neodymium, intensity parameters, stimulated emission cross-section.

Введение

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

Поскольку спектроскопические свойства редкоземельных ионов зависят от типа кристаллической решётки, необходимо определить влияние таких величин как силы кристаллического поля и симметрия окружения оптических центров на оптические свойства и частоту лазерных переходов. Для определения наиболее эффективных лазерных сред необходимо оценить параметры лазерного излучения, такие как пиковое сечение испускания, коэффициент ветвления люминесценции, скорости спонтанных переходов, излучательные времена жизни энергетиче-

ских уровней. Подобные исследования проводились уже неоднократно [1, 2]. Поэтому на основе разработанных методов определения указанных параметров можно выделить матрицы, удовлетворяющие требованиям высокоэффективных лазерных сред.

Монокристаллы BaWO₄, SrWO₄, PbMoO₄, относящиеся к группе шеелита, имеют большой потенциал для создания источников и преобразователей лазерного излучения. Эти кристаллы обладают высокими акустооптическими характеристиками, высокими показателями механической прочности и лучевой стойкости, не являются гигроскопичными. Структура шеелит позволяет введение ионов-активаторов редкоземельных элементов и кристаллы с этой структурой решётки являются исключительно перспективными сцинтилляционными ВКР-материалами (вынужденного комбинационного рассеяния).

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-02-31014).

²Исаев Владислав Андреевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: vlsaev@rambler.ru.

³Скачедуб Александр Валерьевич, аспирант кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: alexanderxxx007@mail.ru.

⁴Клименко Валерий Андреевич, магистрант кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: valery_klimenko.1990@mail.ru.

⁵Плаутский Павел Геннадьевич, инженер кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: plautskiy@gmail.com.

⁶Лебедев Андрей Валерьевич, инженер кафедры физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: avlbdv@gmail.com.

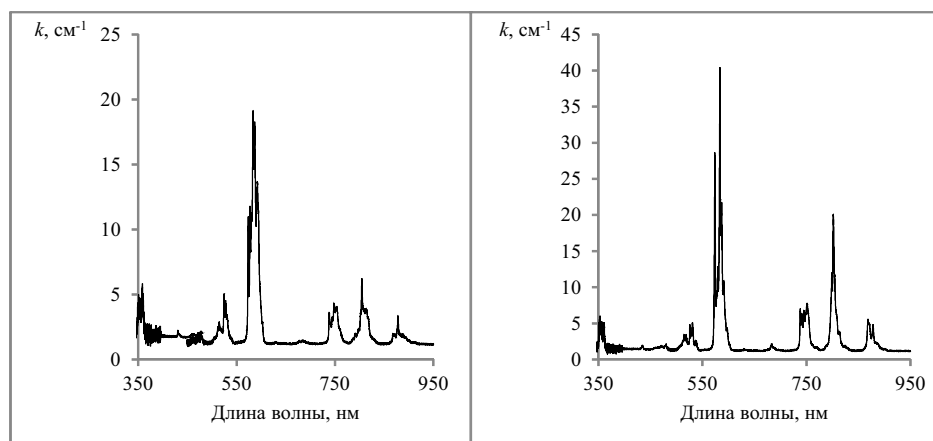


Рис. 1. σ — спектр и π — спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат.2%

1. Рост кристаллов и методы исследования

Кристаллы вольфрама стронция, активированные неодимом, выращивались 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 [3]). 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 ч и охлаждение до комнатной температуры со скоростью $150^\circ \text{C}/\text{ч}$. Полученные монокристаллы $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1%, $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2%, $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2% и $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат.1,5%, линейные размеры которых составляли — длина 70 мм, диаметр 22 мм, были высоко-го оптического качества, без видимых включений и механических дефектов, за исключением кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат. 1,5%, который был мутным. Для измерений спектров поглощения из цилиндрической части полученных кристаллов изготавливались плоскопараллельные пластины, толщиной 3 мм, с полированными поверхностями, ориентированные параллельно плоскости [100] [4].

Поляризованные спектры поглощения исследуемых кристаллов вольфраматов стронция, которые регистрировались со спектральным разрешением 1,2 нм в области 300–

950 нм на спектрофотометре ЛОМО СФ-256 УВИ, приведены на рис. 1–4.

Поляризованные спектры поглощения кристаллов вольфраматов стронция состоят из шести групп линий переходов ионов Nd^{3+} с основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$ на возбуждённые энергетические уровни иона неодима: $^2\text{K}_{13/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$; $^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$; $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$; $^4\text{F}_{3/2}$ с максимумами поглощения вблизи длин волн 525, 583, 748, 805 и 878 нм соответственно. Максимальное значение сечения поглощения Nd^{3+} в исследуемых кристаллах приходится на переход $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ на длине волны 583 нм, оно изменяется в пределах от $5,25 \times 10^{-20}$ до $10,92 \times 10^{-20} \text{ см}^2$.

2. Обсуждение результатов

Измеренные силы линии могут быть получены из выражения

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\lambda e^2 N_0} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int D(\lambda) d\lambda, \quad (2.1)$$

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 учитывает внутрикристаллическое поле, в котором расположены ионы активатора, c — скорость света, n — показатель преломления, e — заряд электрона, \hbar — постоянная Планка, $\int D(\lambda) d\lambda$ — интегральный коэффициент поглощения для

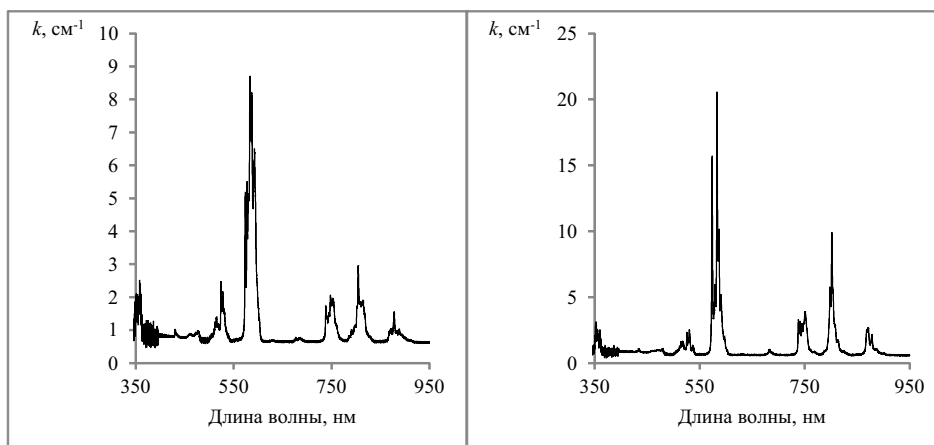


Рис. 2. σ – спектр и π – спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат. 1,5%

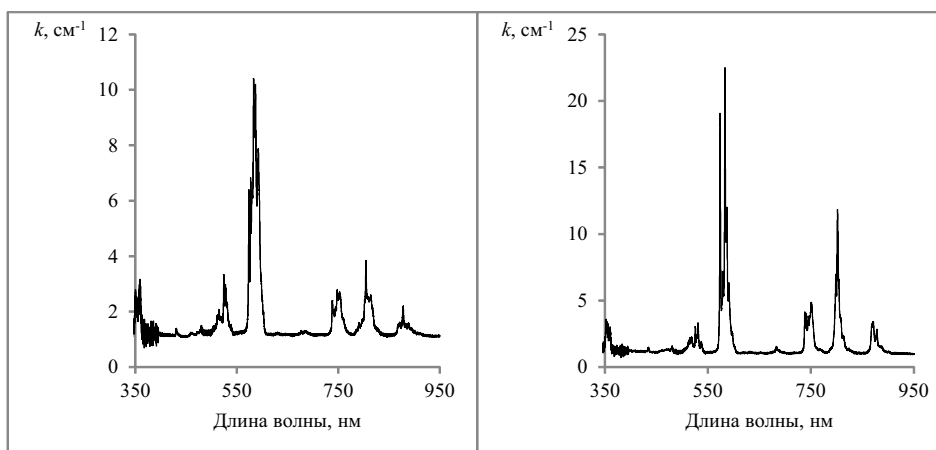


Рис. 3. σ – спектр и π – спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%

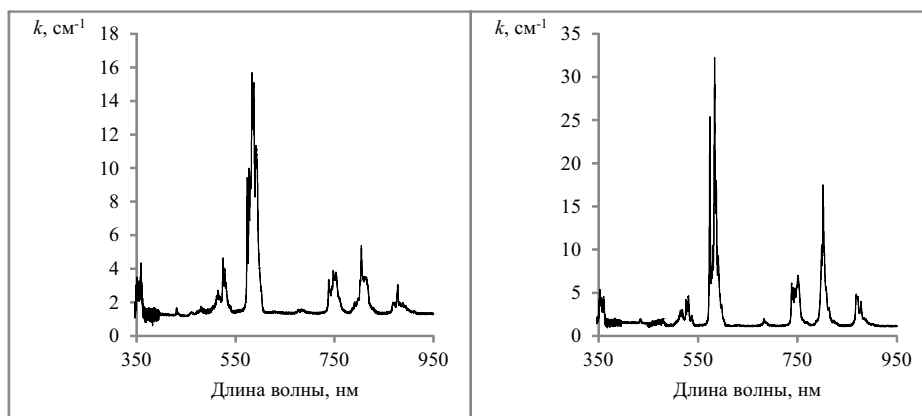


Рис. 4. σ – спектр и π – спектр поглощения кристалла $\text{SrWO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат. 2%

Таблица 1. Значения показателя преломления для обыкновенного луча n_0 кристалла SrWO_4

λ , нм	n_0
878	1,873
805	1,877
747	1,88
584	1,895
525	1,905
478	1,915
431	1,928
359	1,96

каждой линии спектра поглощения, который рассчитывается следующим образом:

$$\Gamma = \frac{\int D(\lambda)d\lambda}{L \lg e} = \frac{2,303 \int D(\lambda)d\lambda}{L}. \quad (2.2)$$

Здесь D — оптическая плотность, L — толщина кристалла.

Вследствие зависимости значения интегрального коэффициента поглощения, от поляризации излучения по отношению к осевой симметрии кристалла, обычно используют среднее значение этой величины:

$$(2.3)$$

Согласно теории Джадда – Офельта [5, 6], силы линий электродипольного перехода определяются следующей формулой:

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |((S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J')|^2, \quad (2.4)$$

где Ω_t — параметры Джадда – Офельта, $(\|U^{(t)}\|)$ — дважды редуцированные матричные элементы ранга t между состояниями, характеризующимися квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') [7].

Значения показателя преломления кристалла SrWO_4 были получены из уравнения Зельмеера [8]:

$$n^2 = 3,4383 + \frac{0,0523}{\lambda^2 + 0,001523} + 0,0049856\lambda^2. \quad (2.5)$$

Вычисленные по формуле (2.5) значения показателя преломления для обыкновенного луча n_0 представлены в табл. 1.

При сравнении параметров Джадда – Офельта для поляризованных и неполяризованных спектров поглощения некубических

кристаллов [9] следует, что для определения спектроскопических характеристик исследуемых кристаллов необходимо использовать поляризованные спектры. Приравнивая правые части выражений (2.1) и (2.4) и решая полученную переопределенную систему уравнений (например, методом наименьших квадратов), находим значения параметров интенсивности Ω_t . Значения параметров Ω_t для исследованных кристаллов, а также величины сил линий измеренных $S_{meas}(J \rightarrow J')$ и рассчитанных значений $S_{calc}(J \rightarrow J')$ для переходов ионов Nd^{3+} , полученные в результате описанных выше вычислений, приведены в табл. 2–8.

В [2] показано, что относительно высокое значение параметра спектроскопического качества $X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$, указывает на потенциал использования материала в качестве высокоэффективной лазерной среды. Этот параметр является уникальной характеристикой ионов Nd^{3+} , который принимает минимальное значение в исследованных кристаллах для состава $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат. 1,5%, равное 0,287 и максимальное — 0,93 для кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2%.

Анализируя данные из табл. 2–8 можно выделить, что наибольшие значения параметра Джадда – Офельта Ω_2 ионов Nd^{3+} наблюдаются у кристаллов $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% и $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2%, равные 14,3367 и 11,9806, а параметр Ω_6 принимает значения 5,2460 и 4,5586 соответственно. Параметр интенсивности Ω_4 в кристаллах $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2% и $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2% достигает значений 3,2046 и 3,7033 соответственно.

Изменения параметров интенсивности Ω_t редкоземельного иона объясняется тем, что причинами чувствительности его отдельных переходов являются особенности локального окружения и, соответственно, тип точеч-

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

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ	Γ	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
${}^4F_{3/2}$	878	16,65	42	25,1	0,396	1,099
${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$	805	56,12	209	107,08	2,756	2,701
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$	748	41,76	70,14	51,22	1,889	2,104
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$	583	312,14	442,68	355,65	12,42	12,43
${}^2K_{13/2}, {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$	525	51,12	44,3	48,84	3,138	0,465
RMS $\Delta S = 1,96052 \times 10^{-20}$						

Таблица 3. Параметры Джадда – Офельта ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{SrWO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат. 2%

Кристалл	Поляризация	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
$\text{SrWO}_4:\text{NdTaO}_4$ ат. 2%	σ	11,0181	2,2285	3,1523	0,707
	π	13,9058	6,6538	7,3712	0,903
	eff	11,9806	3,7033	4,5586	0,812

Таблица 4. Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 2%

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ	Γ	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
${}^4F_{3/2}$	878	12,71	50,76	25,39	0,375	0,923
${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$	805	46,5	182	91,66	2,213	2,140
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$	748	32,87	75,75	41,16	1,424	1,610
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$	583	288	498	358	11,73	11,74
${}^2K_{13/2}, {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$	525	36,5	44,5	39,16	2,361	0,387
RMS $\Delta S = 1,45484 \times 10^{-20}$						

Таблица 5. Параметры Джадда – Офельта ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 2%

Кристалл	Поляризация	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
$\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 2%	σ	9,71998	1,5511	2,3959	0,647
	π	15,4391	5,4417	6,7128	0,811
	eff	11,4793	3,2046	3,4454	0,93

Таблица 6. Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле $\text{SrWO}_4:\text{NdNbO}_4$ ат. 1%

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ	Γ	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
${}^4F_{3/2}$	878	6,77	40,2	17,91	0,527	0,894
${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$	805	19,98	119,16	53,04	2,547	2,726
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$	748	21,48	60,13	34,36	2,364	2,354
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$	583	168,8	313	216,86	14,13	14,15
${}^2K_{13/2}, {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$	525	25,85	13,05	21,58	2,588	0,440
RMS $\Delta S = 1,54567 \times 10^{-20}$						

Таблица 7. Параметры Джадда – Офельта ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1%

Кристалл	Поляризация	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
$\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1%	σ	11,5350	1,3650	2,8004	0,487
	π	19,9413	5,2180	10,1381	0,515
	eff	14,3367	2,6492	5,2460	0,505

 Таблица 8. Интегральное поглощение, измеренные и рассчитанные силы линий в кристалле $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1%+ WO_3 ат. 1.5%

Возбуждённое состояние	λ , нм	Γ	Γ	$\Gamma_{average}$	$S_{meas} \times 10^{-20}$, см ²	$S_{calc} \times 10^{-20}$, см ²
${}^4F_{3/2}$	878	6,54	21,11	11,39	0,335	0,535
${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$	805	20,30	80,12	40,24	1,932	2,077
${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$	748	19,47	47,57	28,83	1,984	1,95
${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$	583	127,82	260,88	172,17	11,22	11,23
${}^2K_{13/2}, {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$	525	15,45	10,40	13,76	1,65	0,311
RMS $\Delta S = 9,62397 \times 10^{-20}$						

ной симметрии окружения примесного иона в кристаллической матрице. В [10] отмечается, что параметр Ω_2 наиболее чувствителен к степени асимметрии кристаллического поля, в котором находится редкоземельный ион и к изменению энергетического зазора между состояниями редкоземельного иона, в то время как параметр Ω_6 наиболее чувствителен к изменению электронной плотности и оболочек. Параметр Ω_4 изменяется в результате одновременного влияния указанных факторов, что часто затрудняет установление причины его изменения. Из результатов настоящей работы в ходе исследования спектроскопических характеристик ионов Nd^{3+} в кристаллах вольфраматов стронция видно, что Ω_2 имеет большее значение, чем в кристаллах гранатов [11–13], которое можно объяснить понижением симметрии окружения редкоземельного иона. Результаты исследования согласуются с тем, что сверхчувствительные переходы иона Nd^{3+} в кристаллической матрице являются сильно зависящими от регулярной структуры кристаллической решётки и от симметрии окружения примесного иона.

Сравним значения параметра спектроскопического качества ионов неодима в исследованных кристаллах группы шеелита с другими, например, с активированными кристаллами ряда гранатов: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3(\text{GaSc})_5\text{O}_{12}$, где параметр X ионов Nd^{3+} принимает значения 0,54 [11], 0,89 [13] и 0,72 [12] соответственно, с кристаллами группы фторидов: $\text{BaF}_2 - \text{CeF}_3$ и

$\text{BaF}_2 - \text{LuF}_3$, в которых X принимает значения: 0,51 и 0,54 [11] со значениями этого параметра, например, в $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2%, где $X = 0,93$. Видно, что значение параметра X исследованного в данной работе кристалла превосходит более чем в 1,7 раза аналогичное значения этого параметра Nd^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и фторидов $\text{BaF}_2 - \text{CeF}_3$ и $\text{BaF}_2 - \text{LuF}_3$. В то время как в $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ значение X сравнимо со значениями этого параметра в кристалле $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 2%. Следовательно, исследуемые кристаллы, активированные ионами неодима, являются перспективными активными средами.

Другим важным спектроскопическим параметром лазерной среды является пиковое сечение лазерных переходов. Оно определяется следующим образом:

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n^2 c \tau_r \Delta \lambda}, \quad (2.6)$$

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

Значение этого параметра зависит от взаимной ориентации выбранной оси симметрии кристалла и вектора напряжённости электрического поля электромагнитной волны. Вычисления проводились для случаев $E \perp c$ и $E \parallel c$.

Таблица 9. Параметры Джадда – Офельта ионов Nd^{3+} в кристалле $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат. 1.5%

Кристалл	Поляризация	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
$\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат. 1.5%	σ	8,81749	7,9329	2,7189	0,292
	π	17,6066	2,2372	7,8798	0,284
	eff	11,7471	1,2742	4,4386	0,287

Связанная с пиковым сечением испускания величина — вероятность спонтанного излучения, является характеристикой квантового перехода между уровнями энергии E_i и E_k . Используя полученные значения параметров Джадда – Офельта, вычислены вероятности спонтанного излучения для переходов между любой парой мультиплетов ионов Nd^{3+} по следующей формуле:

$$A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^2} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |(S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J'|^2, \quad (2.7)$$

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:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')}, \quad (2.8)$$

суммирование проводится по всем нижележащим уровням J' .

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

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J')\tau_r, \quad (2.9)$$

Вычисление квантовой эффективности люминесценции с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ производилось по формуле

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_r}. \quad (2.10)$$

В [14] сообщается, что время жизни люминесценции для уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ для SrWO_4 :

Nd^{3+} составляет $\tau_f = 188,8 \cdot 10^{-6}$. Подставим это экспериментальное значение времени жизни люминесценции и значение вероятности радиационного перехода $A(J \rightarrow J')$ с этого же уровня в (2.10). Рассчитанные излучательные времена жизни τ_r возбужденных состояний ионов Nd^{3+} и коэффициенты ветвления люминесценции β , которые представляют интерес с точки зрения лазерных свойств исследованных кристаллов вольфрамов стронция, приведены в табл. 7.

На основе приведенных в [15] поляризованных спектров люминесценции рассчитаны пиковые сечения испускания, которые приведены в табл. 8–11.

Квантовая эффективность $\eta = 0,83$ в кристалле $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% с концентрацией ионов неодима $C_{\text{Nd}} = 8,95 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ показывает, что около 17% энергии возбуждения безызлучательно переходит на уровень ${}^4\text{I}_{15/2}$. Увеличение концентрации ионов неодима до $C_{\text{Nd}} = 1,78 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ приводит к уменьшению квантовой эффективности люминесценции до $\eta = 0,68$. Этот факт объясняется увеличением вероятности включения ионов неодима в близко расположенные элементарные ячейки кристаллической решётки, так называемое концентрационное тушение, которое и обуславливает увеличение количества безызлучательных переходов до 32%. Высокая квантовая эффективность $\eta = 0,85$ кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdTaO}_4$ ат. 2% возможно связана с меньшим искажением кристаллической решётки атомами Ta^{5+} , нежели ионами Nb^{5+} и, как следствие, уменьшением глубины потенциальной ямы вблизи примесных центров, поэтому вероятность включения примесных ионов в близлежащие позиции Nd^{3+} уменьшается. Относительно низкая квантовая эффективность $\eta = 0,61$ кристалла $\text{SrWO}_4: \text{NdNbO}_4$ ат. 1% + WO_3 ат. 1.5% скорее всего обусловлена низким оптическим качеством кристалла, вследствие чего увеличивается количество безызлучательных переходов.

Таблица 10. Вычисленные коэффициенты ветвления люминесценции и радиационные времена жизни исследуемых кристаллов

Переход	λ , нм	SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 1%	SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 2%	SrWO ₄ : NdTaO ₄ ат. 2%	SrWO ₄ : NdNbO ₄ ат. 1% + WO ₃ ат. 1,5%
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{9/2}	5405	100	100	100	100
τ ⁴ I _{11/2} , с		0,06	0,087	0,067	0,072
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{11/2}	5000	30,307	31,138	30,708	29,952
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{9/2}	2597	69,693	68,862	69,292	70,048
τ ⁴ I _{13/2} , с		0,016	0,023	0,018	0,019
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{13/2}	4761	28,003	28,624	28,321	27,733
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{11/2}	2439	54,281	53,944	54,137	54,415
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	1680	17,716	17,432	17,543	17,852
τ ⁴ I _{15/2} , с		0,013	0,019	0,014	0,015
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1851	0,603	0,483	0,511	0,691
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1333	11,722	9,388	9,936	13,434
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1052	53,895	47,619	49,092	58,5
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	881	33,78	42,511	40,461	27,375
τ ⁴ F _{3/2} , с		$2,258 \times 10^{-4}$	$2,754 \times 10^{-4}$	$2,203 \times 10^{-4}$	$3,059 \times 10^{-4}$
⁴ F _{5/2} → ⁴ F _{3/2}	10000	0,02	0,021	0,018	0,021
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{15/2}	1562	3,999	3,287	3,46	4,496
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{13/2}	1176	20,146	19,136	19,39	20,848
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{11/2}	952	9,414	12,298	11,615	7,388
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	809	66,421	65,257	65,517	67,247
τ ⁴ F _{5/2} , с		66,421	$2,107 \times 10^{-4}$	$1,676 \times 10^{-4}$	$2,237 \times 10^{-4}$

 Таблица 11. Сечение вынужденного излучения, скорости переходов, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательные времена жизни SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1%

Переход	λ , нм	$\sigma_p, \times 10^{-20} \text{ см}^2$		$A, \text{ с}^{-1}$	β	$\tau_r, \text{ с}$	η^4
		$E \perp c$	$E \parallel c$				
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	881	2,44	2,82	$1,385 \times 10^3$	37,624	$2,258 \times 10^{-4}$	0,83
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1052	13,01	11,15	$1,882 \times 10^3$	51,132		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1333	3,40	2,87	393,599	10,694		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1851			20,244	0,55		

 Таблица 12. Сечение вынужденного излучения, скорости переходов, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательные времена жизни SrWO₄: NdNbO₄ ат. 2%

Переход	λ , нм	$\sigma_p, \times 10^{-20} \text{ см}^2$		$A, \text{ с}^{-1}$	β	$\tau_r, \text{ с}$	η^4
		$E \perp c$	$E \parallel c$				
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	881	2,52	2,91	$1,493 \times 10^3$	47,954	$2,754 \times 10^{-4}$	0,68
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1052	9,42	8,08	$1,361 \times 10^3$	43,706		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1333	2,23	1,88	247,023	7,932		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1851			12,705	0,408		

Таблица 13. Сечение вынужденного излучения, скорости переходов, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательные времена жизни SrWO₄: NdTaO₄ ат. 2%

Переход	λ, нм	σ _p , ×10 ⁻²⁰ см ²		A, с ⁻¹	β	τ _r , с	η ₄
		E ⊥ c	E c				
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	881	3	3,46	1,605×10 ³	44,817	2,203×10 ⁻⁴	0,85
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1052	12,14	10,41	1,646×10 ³	45,961		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1333	2,95	2,49	314,103	8,771		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1851			16,155	0,451		

Таблица 14. Сечение вынужденного излучения, скорости переходов, коэффициенты ветвления люминесценции и излучательные времена жизни SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% + WO₃ ат. 1,5%

Переход	λ, нм	σ _p , ×10 ⁻²⁰ см ²		A, с ⁻¹	β	τ _r , с	η ₄
		E ⊥ c	E c				
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	881	1,46	1,68	903,592	32,743	3,059×10 ⁻⁴	0,61
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1052	10,42	8,93	1,508×10 ³	54,641		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	1333	2,87	2,43	331,138	11,999		
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1851			17,032	0,61		

Заключение

В настоящей работе на основе поляризованных спектров поглощения исследованных кристаллов вольфрамов стронция, активированных ионами Nd³⁺ при T = 300 К, представлены значения измеренных и рассчитанных значений сил линий переходов из основного состояния ⁴I_{9/2} иона неодима на возбуждённые мультиплеты ²K_{13/2}, ⁴G_{7/2}, ⁴G_{9/2}; ⁴G_{5/2}, ²G_{7/2}; ⁴F_{7/2}, ⁴S_{3/2}; ⁴F_{5/2}, ²H_{9/2}; ⁴F_{3/2}. Методом Джадда – Офельта определены параметры интенсивности ионов Nd³⁺ в кристаллах SrWO₄: NdTaO₄ ат. 2%, SrWO₄: NdNbO₄ ат. 2%, SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% и SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% + WO₃ ат. 1,5%, которые принимают значения Ω₂ = 11,9806, Ω₄ = 3,7033, Ω₆ = 4,5586; Ω₂ = 11,4793, Ω₄ = 3,2046, Ω₆ = 3,4454; Ω₂ = 14,3367, Ω₄ = 2,6492, Ω₆ = 5,2460 и Ω₂ = 11,7471, Ω₄ = 1,2742, Ω₆ = 4,4386 соответственно.

С использованием значений вышеприведённых параметров интенсивности переходов в исследованных кристаллах вольфрамов стронция рассчитаны излучательные времена жизни τ_r возбуждённых состояний Nd³⁺, коэффициенты ветвления люминесценции и квантовая эффективность переходов между мультиплетными ионами неодима.

Из экспериментально измеренного в [14] времени жизни люминесценции τ_f = 188,8 и излучательного времени жизни τ_r для уровня ⁴F_{3/2} вычислена квантовая эффективность η, которая показывает, что око-

ло 17% энергии возбуждения в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1%, 32% в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 2%, 15% в кристалле SrWO₄: NdTaO₄ ат. 2% и 39% в кристалле SrWO₄: NdNbO₄ ат. 1% + WO₃ ат. 1,5% вследствие кросс-релаксации между энергетическими уровнями неодима, безызлучательно переходит на уровень ⁴I_{15/2}. Полученные в ходе исследования результаты позволяют предположить, что увеличение значения параметра интенсивности Ω₂ во всех исследованных кристаллах вольфрамов стронция, по сравнению с кристаллами оксидов со структурой граната и фторидов, связаны с нарушением регулярной структуры кристаллической решётки и существованием оптических центров Nd³⁺, имеющих симметрию окружения ниже S₄.

Литература

1. Kaminskii A. A. Laser crystals: their physics and properties. Springer, 1990. 456 p.
2. Kaminskii A. A. Laser Crystals. Berlin: Springer, 1981. 456 p.
3. 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. С. 27–33.
4. Исаев В. А., Игнатъев Б. А., Лебедев А. В. и др. Особенности выращивания номинально

- чистых и легированных неодимом монокристаллов вольфрамата стронция // Научный журнал КубГАУ. 2012. Т. 5. № 79. С. 1–12.
5. *Judd B.R.* Optical absorption intensities of rare-earth ions // *Phys. Rev.* 1961. Vol. 127. P. 750–761.
 6. *Ofelt G. S.* Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37. P. 511–520.
 7. *Kaminskii A. A., Boulon G., Buoncrisiani M. etc.* Spectroscopy of a new laser garnet $\text{Lu}_3\text{Sc}_2\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ // *Phys. Stat. Sol.* 1994. No. 141. P. 71–94.
 8. *Prokhorov A. M., Kuz'minov Yu. S.* Ferroelectric crystals for laser radiation control. Bristol, Philadelphia and New York: Adam Hilger, 1990. 477 p.
 9. *Agamalyan N. R., Kostanyan R. B., Sanamyan T. V.* Intensities of Optical Transitions of Er^{3+} Ions in a PbMoO_4 Crystal // *Optics and Spectroscopy.* 2001. Vol. 90. No. 6. P. 87–830.
 10. *Tanabe S., Hanada T., Ohyagi T. etc.* Correlation between ^{151}Eu Mössbauer isomer shift and Judd–Ofelt Ω_6 parameters of Nd^{3+} ions in phosphate and silicate laser glasses // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48. No. 14. P. 10591–10594.
 11. *Kaminskii A. A.* Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes. Florida: CRC – Press Boca Raton, 1996. 592 p.
 12. *Krupke W.F., Shinn M.D., Marion J.E. etc.* Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of Neodymium and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1986. Vol. 3. No. 1. P. 102–114.
 13. *Krupke W.F.* Transition probabilities in Nd:GGG // *Optic Communication.* 1974. Vol. 12. No. 2. P. 210–212.
 14. *Zverev P.G., Nekhoroshikh A.V., Alimov O.K. etc.* Spectroscopic and laser investigations of $\text{Nd}^{3+}:\text{SrWO}_4$ Raman crystal // *Advanced Optoelectronics and Lasers.* 2004. Vol. 5582. P. 88–97.
 15. *Jia G., Tu C., Brenier A. etc.* Thermal and optical properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{SrWO}_4$: a potential candidate for eyesafe 1.517 μm Raman lasers // *Appl. Phys. B.* 2005. Vol. 81. P. 627–632.

Ключевые слова: вольфрамат стронция, неодим, параметры интенсивности, сечение вынужденного излучения.

Статья поступила 14 декабря 2012 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Исаев В. А., Скачедуб А. В., Клименко В. А., Плаутский П. Г., Лебедев А. В., 2013