

УДК 535.33

U.D.C. 535.33

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ  
ПАРАМЕТРОВ ИНТЕНСИВНОСТИ ИОНОВ  
НЕОДИМА В КРИСТАЛЛАХ  
ВОЛЬФРАМАТОВ СТРОНЦИЯ И СВИНЦА**

**CONCENTRATION DEPENDENCE OF  
INTENSITY PARAMETERS OF NEODYMIUM  
IONS IN STRONTIUM AND LED TUNGSTATES**

Исаев Владислав Андреевич  
д-р физ.-мат. наук, профессор

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

Копытов Геннадий Филиппович  
д-р физ.-мат. наук, профессор

Kopytov Gennadij Filippovich  
Dr.Sci.Phys.-Math., professor

Скачедуб Александр Валерьевич  
преподаватель

Skachedub Alexander Valerevich  
lecturer

Клименко Валерий Андреевич  
аспирант  
*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия*

Klimenko Valery Andreevich  
postgraduate student  
*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

В статье исследованы концентрационные ряды монокристаллов вольфраматов стронция и свинца, активированных неодимом. Рассчитаны параметры интенсивности Джудда-Офелта

In the article, the concentration rows of monocrystal strontium and led tungstates doped with neodymium are treated. Judd-Ofelt intensity parameters are calculated

Ключевые слова: НЕОДИМ, ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ, СИММЕТРИЯ ОКРУЖЕНИЯ

Keywords: NEODYMIUM, INTENSITY PARAMETERS, CRYSTAL FIELD, SYMMETRY OF SURROUNDING

### **Введение**

Одной из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния является целенаправленный поиск новых нелинейных и активированных кристаллов с требуемыми характеристиками, основанный на проведении комплексных исследований взаимосвязи структуры и природы химической связи в кристаллах со спецификой процессов поглощения и испускания света, определенным видом энергетической и колебательной структур примесных центров и другими физическими свойствами, которые определяют эффективность работы оптических приборов и устройств на основе кристаллов.

Выращивание 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, изучения фазовых диаграмм, разработку способов синтеза и роста, исследования различных свойств, что приводит к значительным финансовым и временным затратам. Поэтому принципиальное значение приобретают работы, направленные на разработку методов прогнозирования материалов с необходимым набором свойств.

Применение кристаллохимического подхода, основанного на установлении связи состав-структура-свойство, позволяет сократить путь от соединения к материалу, пригодному для изготовления оптических элементов приборов и устройств.

В данной работе исследуются монокристаллы сложных оксидов со структурой шеелита, которые известны как перспективные лазерные материалы. Элементарная ячейка - тетрагональная, объемноцентрированная, пространственная группа  $I4_1/a$  [1]. Такая кристаллическая структура допускает введение в свой состав разных редкоземельных активаторов с различной электронной конфигурацией. С целью установления связи состав-структура-свойство в настоящей работе исследуются концентрационные ряды монокристаллов вольфраматов стронция и свинца, активированных ионами неодима  $Nd^{3+}$ .

### Теоретические методы и расчёты

Согласно теории, разработанной Джаддом и Офельтом для сил линий [2-3], которые пропорциональны сумме пар произведений квадратов матричных элементов переходов примесного иона  $U^{t_2}$ , которые слабо зависят от окружающего кристаллического поля, умноженных на соответствующие им параметры интенсивности  $\Omega_t$ . Поэтому интенсивность излучения того или иного электронного перехода

определяются как набором матричных элементов  $U^{(t)}$ , значение которых зависит от природы редкоземельного иона, так и соответствующим набором параметров интенсивности  $\Omega_t$ , которые зависят от симметрии и интенсивности окружающего кристаллического поля. С другой стороны силы линий находятся экспериментально из интегральных спектров поглощения электромагнитного излучения.

Измеренные силы линии рассчитывались из следующего выражения:

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

где  $J$  и  $J'$  - суммарный угловой момент верхнего и нижнего уровней,  $N_0$  – концентрация ионов  $Nd^{3+}$ ,  $\lambda$  – длина волны полосы поглощения,

$$\frac{9n}{n^2+2}$$

соответствующей переходу  $J \rightarrow J'$ , множитель учитывает внутрикристаллическое поле, в котором расположены ионы активатора,  $c$  – скорость света,  $e$  – заряд электрона,  $h$  – постоянная Планка,  $\int D(\lambda) d\lambda$  – интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра.

С другой стороны, величина, характеризующая излучение или поглощение света в результате электрических дипольных переходов между уровнями энергии  $E$  и  $E'$ , которая называется силой линий электродипольного перехода, рассчитывалась из следующего выражения:

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

где  $\Omega_t$  – параметры Джадда – Офельта,  $\langle \| U^{(t)} \| \rangle$  – дважды редуцированные матричные элементы ранга  $t$  между состояниями, характеризуемыми квантовыми числами  $(S, L, J)$  и  $(S', L', J')$  [4].

Для вычисления параметров Джадда-Офельта необходимо приравнять правые части выражений (1) и (2) и решить полученную

переопределенную систему уравнений (например, методом наименьших квадратов [5]).

Силы линий можно записать в следующей матричной форме:

$$S_j^{sals} = \sum_{i=2,4,6} U_{ij} \Omega_i$$

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

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

и ищем минимум, взяв производные по параметрам  $\Omega_i$  и приравнявая их нулю.

Получаем систему из трех уравнений с тремя неизвестными:

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

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

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

Решив данную систему, получаем значения всех трех параметров интенсивности  $\Omega_i$ .

### Результаты вычислений и обсуждение результатов

В настоящей работе проведен расчёт параметров Джадда-Офельта для монокристаллов вольфрамата стронция и свинца, активированных ионами неодима  $Nd^{3+}$ , которые необходимы для установления связи в ряду структура-свойство. Расчёт параметров интенсивности производился на основе спектров поглощения, взятых из статей [6] и [9]. Параметры

интенсивности, полученные другими авторами статей [7-10], а так же рассчитанные в рамках данной работы, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения параметров интенсивности ионов неодима в кристаллах вольфраматов стронция и свинца

Кристалл	Концентрация, ат.%	$\Omega_2 \cdot 10^{-20}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{-20}, \text{см}^2$	$\Omega_6 \cdot 10^{-20}, \text{см}^2$	Источник
SrWO <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup>	0.16	18.07	4.64	6.65	[6]*
	0.40	12.12	4.10	5.98	[6]*
	1.00	14.34	2.65	5.25	[7]
	2.00	11.48	3.20	3.45	[7]
PbWO <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup>	1.1	11.29	2.18	5.11	[8]
	1.6	7.96	3.56	2.98	[9]*
	2.0	7.53	3.15	3.06	[9]
	2.5	7.13	3.35	2.69	[10]

Звездой отмечены литературные источники, на основе которых производился расчёт параметров интенсивности ионов неодима.

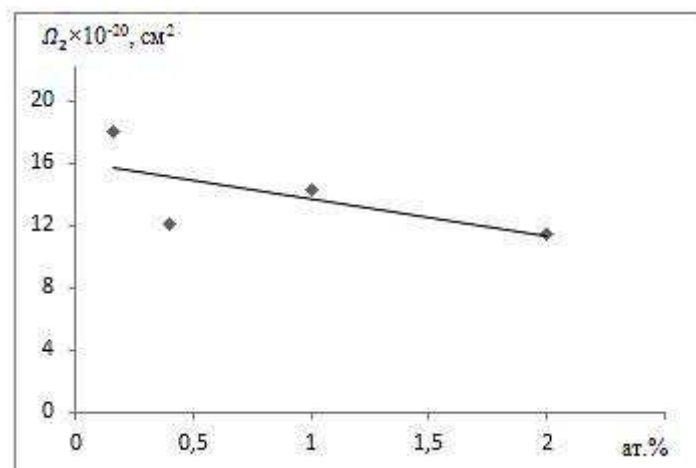


Рисунок 1 – Зависимость параметра  $\Omega_2$  от концентрации ионов неодима в кристаллах SrWO<sub>4</sub>

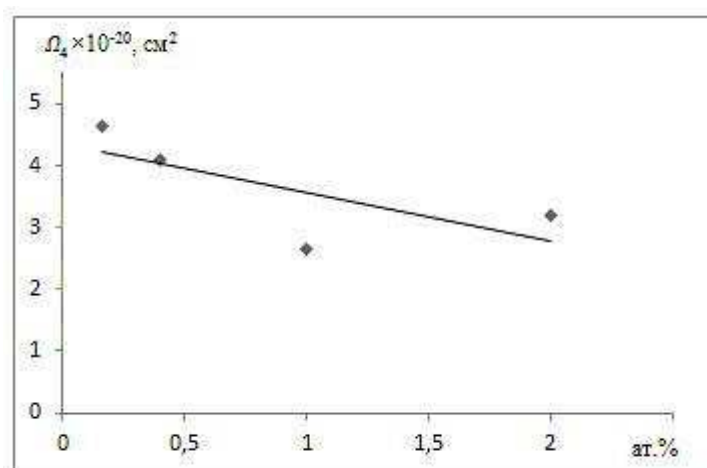


Рисунок 2 – Зависимость параметра  $\Omega_4$  от концентрации ионов неодима в кристаллах  $\text{SrWO}_4$

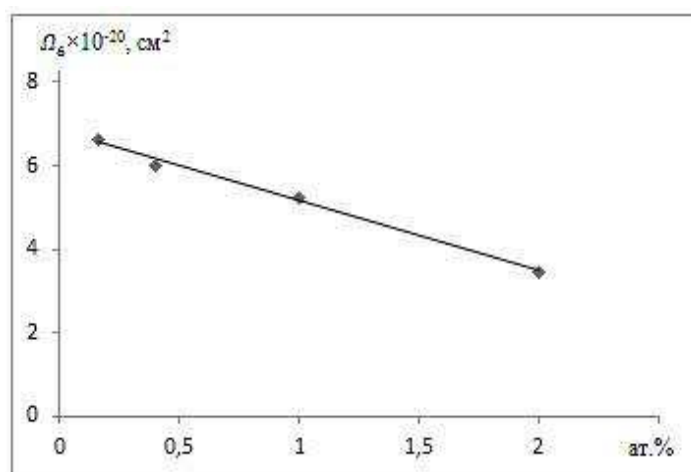


Рисунок 3 – Зависимость параметра  $\Omega_6$  от концентрации ионов неодима в кристаллах  $\text{SrWO}_4$

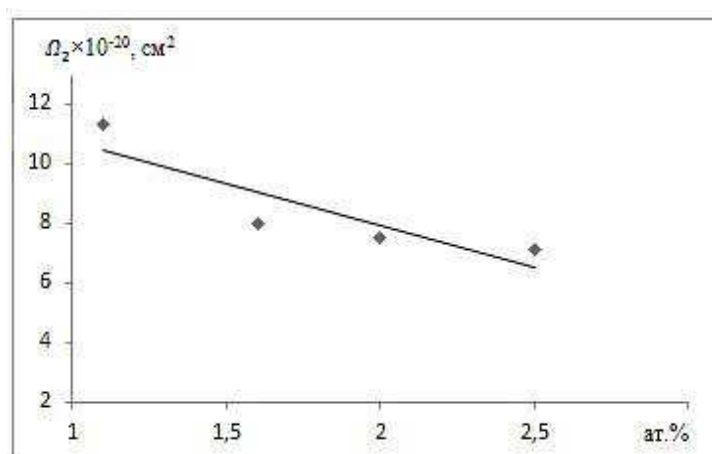


Рисунок 4 – Зависимость параметра  $\Omega_2$  от концентрации ионов неодима в кристаллах  $\text{PbWO}_4$

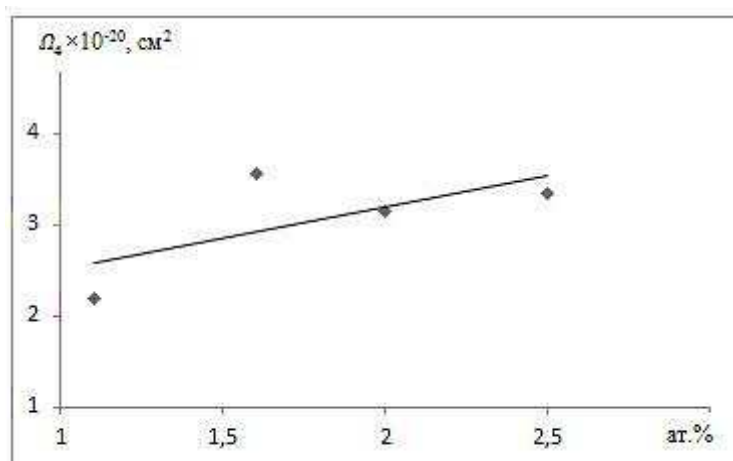


Рисунок 5 – Зависимость параметра  $\Omega_4$  от концентрации ионов неодима в кристаллах  $\text{PbWO}_4$

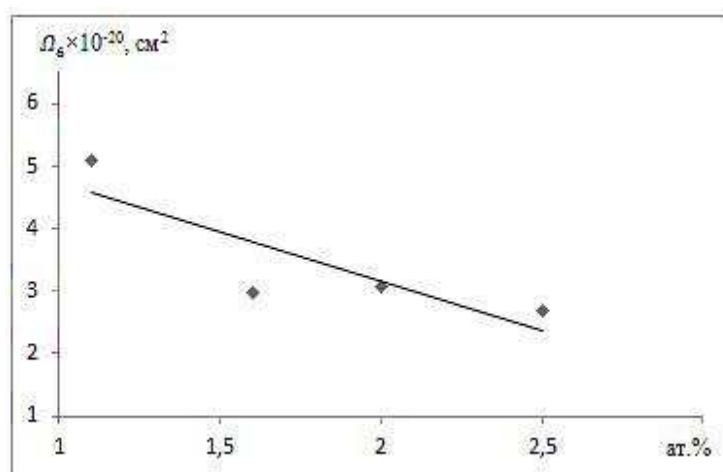


Рисунок 6 – Зависимость параметра  $\Omega_6$  от концентрации ионов неодима в кристаллах  $\text{PbWO}_4$

Параметры Джадда-Офельта тесно связаны с особенностями окружения иона редкоземельного металла в кристалле [11], поэтому подобные исследования позволяют получить новую информацию о связи спектроскопических свойств редкоземельных ионов и структурных особенностей кристаллических сред. В статье [12] указывается, что  $\Omega_2$  увеличивается при уменьшении разности энергий между  $4f^N$  и  $4f^{N-1}5d^1$  конфигурациями. Большая поляризованность связи дает большее перекрытие между орбиталями примесного иона и лиганда, то есть большую степень ковалентности между ними. 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 РЗ и лигандом. Это изменение ковалентности связи редкоземельный ион – лиганд и, как следствие, перераспределение электронной плотности в исследуемом концентрационном ряду связано с одновременно возрастающим числом оптических центров, имеющих симметрию окружения ниже  $S_4$ . То есть нарушение регулярной структуры кристаллической решетки, и понижение точечной симметрии ближайшего окружения примесного иона обусловлено существованием оптических центров  $Nd^{3+}$ , имеющих симметрию окружения ниже  $S_4$  [11]. Однако на рисунках 1 и 4 при превышении концентрации активатора в 1 ат.% наблюдается тенденция плавного уменьшения значения параметра интенсивности  $\Omega_2$ , а не увеличения, что может указывать на появление ещё одного процесса – концентрационного тушения. Совокупное влияние обоих этих факторов и обуславливает наблюдаемую тенденцию параметра интенсивности  $\Omega_2$ .

Параметр интенсивности  $\Omega_6$ , как указывается в статье [13], более зависит от изменений электронной плотности  $4f$  и  $5d$  орбиталей, ковалентность на него влияет иначе, чем на  $\Omega_2$ . Формирующиеся  $\sigma$  связи между  $2p$ -орбиталями лиганда и  $6s$ -орбиталями редкоземельного иона ведет к передаче  $\sigma$ -электрона между лигандом и примесным ионом. В результате плотность  $6s$  оболочки возрастает, тем самым  $6s$  электроны экранируют  $5d$  орбитали или отталкивают  $5d$  электроны. Таким образом, увеличение передачи  $\sigma$  электрона от лиганда дает уменьшение  $5d$  электронной плотности редкоземельного иона и, как следствие уменьшение  $\Omega_6$ . Поэтому значение параметра  $\Omega_6$  уменьшается в исследуемом концентрационном ряду, вследствие увеличения числа



сильных ковалентных связей между лигандом и редкоземельным ионом, образование которых обусловлено возрастающим числом оптических центров, имеющих симметрию окружения ниже  $S_4$ , а так же наличием концентрационного тушения. Параметр  $\Omega_4$  изменяется в результате одновременного влияния указанных факторов, что часто затрудняет установление причины его изменения.

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

### Заключение

По методу Джадда – Офельта из спектров поглощения кристаллов  $SrWO_4$  и  $PbWO_4$ , активированных ионами  $Nd^{3+}$ , с соответствующими атомными концентрациями 0.16, 0.40 ат.% и 1.6 ат.% рассчитаны параметры интенсивности межуровневых электронных переходов в ионах неодима. В кристаллах  $SrWO_4$  с концентрациями примеси 0.16, 0.40 ат.% параметры интенсивности неодима имеют значения:  $\Omega_2 = 18.07$ ,  $\Omega_4 = 4.64$ ,  $\Omega_6 = 6.65$  и  $\Omega_2 = 12.12$ ,  $\Omega_4 = 4.10$ ,  $\Omega_6 = 5.98$  ( $\times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>) соответственно. В кристалле  $PbWO_4: Nd^{3+}$  с концентрацией 1.6 ат. %:  $\Omega_2 = 7.96$ ,  $\Omega_4 = 3.56$ ,  $\Omega_6 = 2.98$  ( $\times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>).

Сделано предположение, что изменение параметров интенсивности  $\Omega_4$  ионов неодима в исследуемых концентрационных рядах кристаллов вольфраматов стронция и свинца вызвано двумя сопутствующими процессами – увеличением силы ковалентности связи редкоземельный ион – лиганд, которое обусловлено увеличением количеством дефектов при увеличении концентрации неодима, а так же появлении

концентрационного тушения при превышении концентрации активатора в 1 ат. %.

### Список литературы

1. О кристаллохимии изоморфных замещений в молибдатах и вольфраматах двухвалентных металлов / Л. Н. Демьянец, В. В. Илюхин, А. В. Чичагов и др. // Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3. - № 12. – С. 2221-2234.
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. 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.
5. Walsh B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices / B. M. Walsh // Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing. – 2006. – Vol. 231. – P. 403-433.
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. 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.
8. Effect of annealing treatment on spectroscopic properties of a Nd<sup>3+</sup>-doped PbWO<sub>4</sub> single crystal / Y. Chen, Y. Lin, Z. Luo et al // J. Opt. Soc. Am. B. – 2005. – Vol. 22. -№ 4. – P. 898-904.
9. Growth and spectra properties of Nd<sup>3+</sup>-doped PbWO<sub>4</sub> single crystal / Y. Huang, X. Feng, Z. Xu et al // Solid State Communications. – 2003. – Vol. 127. – P. 1-5.
10. Properties of Nd<sup>3+</sup>-doped and undoped tetragonal PbWO<sub>4</sub>, NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaWO<sub>4</sub>, and undoped monoclinic ZnWO<sub>4</sub> and CdWO<sub>4</sub> as laser-active and stimulated Raman scattering-active crystals / A. A. Kaminskii, H. J. Eichler, K. Ueda et al // Applied Optics. – 1999. – Vol. 38. - № 21. – P. 4533-4547.
11. 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.
12. Ebendorff - Heidepriem H. Tb<sup>3+</sup> *f-d* absorption as indicator of the effect of covalency on the Judd – Ofelt  $\Omega_2$  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 Er<sup>3+</sup> 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.

### References

1. O kristallohimii izomorfnyh zameshhenij v molibdatah i vol'framatah dvuhvalentnyh metallov / L. N. Dem'janec, V. V. Iljuhin, A. V. Chichagov i dr. // Neorganicheskie materialy. – 1967. – Т. 3. № 12. – С. 2221-2234.

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. 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.
5. Walsh B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices / B. M. Walsh // *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing.* – 2006. – Vol. 231. – P. 403-433.
6. Zverev P. G. VKR aktivnye kristally i razrabotka VKR preobrazovatelej na ih osnove: dis. d-r. fiz.-mat. nauk: 01.04.21 / P. G. Zverev; Institut spektroskopii RAN. – Troick, 2013. – 328 s.
7. Parametry intensivnosti ionov neodima v kristallah vol'framatov stroncija / V.A. Isaev, A.V. Skachedub, V.A. Klimenko i dr. // *Jekologicheskij vestnik nauchnyh centrov Chernomorskogo jekonomicheskogo sotrudnichestva.* – 2013. – T. 1. – S. 32-41.
8. Effect of annealing treatment on spectroscopic properties of a Nd<sup>3+</sup>-doped PbWO<sub>4</sub> single crystal / Y. Chen, Y. Lin, Z. Luo et al // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2005. – Vol. 22. № 4. – P. 898-904.
9. Growth and spectra properties of Nd<sup>3+</sup>-doped PbWO<sub>4</sub> single crystal / Y. Huang, X. Feng, Z. Xu et al // *Solid State Communications.* – 2003. – Vol. 127. – P. 1-5.
10. Properties of Nd<sup>3+</sup>-doped and undoped tetragonal PbWO<sub>4</sub>, NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaWO<sub>4</sub>, and undoped monoclinic ZnWO<sub>4</sub> and CdWO<sub>4</sub> as laser-active and stimulated Raman scattering-active crystals / A. A. Kaminskii, H. J. Eichler, K. Ueda et al // *Applied Optics.* – 1999. – Vol. 38. № 21. – P. 4533-4547.
11. Skachedub A. V. Parametry intensivnosti ionov jerbija v kristallah vol'framata svinca / A. V. Skachedub, V. A. Klimenko // *Nauchnyj zhurnal KubGAU.* – 2013. – T. 5. № 89. – S. 1-18.
12. Ebendorff - Heidepriem H. Tb<sup>3+</sup> f-d absorption as indicator of the effect of covalency on the Judd – Ofelt  $\Omega_2$  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<sup>3+</sup> 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.