УДК 538.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-43-49

Алаа Хаммуд

Подходы к исследованию монокристаллов двойного молибдата бария-висмута

Кубанский государственный университет; Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149; allahammsss@gmail.com

Работа посвящена изучению трудностей технологии выращивания монокристаллов двойного молибдата бария-висмута. Монокристаллы двойного молибдата бария-висмута представляют собой многофункциональную лазерную нелинейную среду, проявляющую максимальную интегральную интенсивность ВКР – вынужденного комбинационного рассеяния. Изучены свойства монокристаллов молибдата бария-висмута, кристаллы выращены методом Чохральского. Изучена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{BaMoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Было установлено, что в системе образуется фаза $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Показано, что $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ является перспективной активной средой.

В статье приводятся спектр поглощения монокристалла соединения $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 и обзор литературы по теме исследования. Анализируются возможности использования монокристаллов двойного молибдата бария-висмута, намечаются основные направления дальнейшей работы по их выращиванию и исследованиям: разработка технологии выращивания, получение образцов номинально чистых и легирование монокристаллами ионов RZ (неодима, эрбия, иттербия), исследование свойств полученных кристаллов (область оптической прозрачности, теплопроводность, показатель преломления для трех кристаллических ориентаций в видимом ближнем ИК-диапазоне, устойчивость к лазерному излучению, комбинационное излучение, спектры номинально чистых кристаллов, спектральные и люминесцентные свойства кристаллов, легированных редкоземельными ионами), приготовление вынужденного комбинационного рассеяния в номинально чистых кристаллах, оценка характеристик рамановской среды.

Ключевые слова: *молибдат бария-висмута, спектры комбинированного рассеяния, номинально чистые кристаллы, спектрально-люминесцентные свойства.*

Одной из приоритетных задач современного этапа развития лазерных технологий является расширение спектрального диапазона излучения. В связи с этим большую актуальность приобретают исследования, разработка и совершенствование технологий выращивания монокристаллов двойного молибдата бария-висмута. Монокристаллы двойного молибдата бария-висмута представляют собой многофункциональную лазерную нелинейную среду, проявляющую максимальную интегральную интенсивность ВКР – вынужденного комбинационного рассеяния.

Исследования спектров спонтанного комбинационного рассеяния вольфраматов стронция и бария [1–6] показали, что материалы со структурой шеелита обладают высокими значениями интегрального сечения рассеяния. Кроме того, эти кристаллы не являются гигроскопичными, что позволяет существенно упростить условия эксплуатации при их использовании в качестве активных сред для ВКР-лазеров [9–13]. Таким требованиям удовлетворяют монокристаллы двойного молибдата бария-висмута.

Необходимость регулирования тепловых условий в зоне роста монокристалла связана с тем, что при классическом методе Чохральского слишком большие градиенты

температур вызывают выгнутость в сторону фронта кристаллизации, механические напряжения, оптические неоднородности и микродефекты [2–5].

В ходе исследования термодинамических условий роста применялось разработанное ранее [3–4] численное моделирование гидродинамических процессов в расплаве и возможных изменений теплового поля в области теплового узла, которое показало, что заданная форма межфазной границы сохраняется в том случае, когда квадрат скорости вращения кристалла обратно пропорционален четвертой степени температуры теплового экрана, взаимодействующего с поверхностью расплава посредством теплового излучения.

В процессе отработки технологии выращивания были получены прозрачные желтоватые монокристаллы с размерами около 5 мм (рис. 1).

Рис. 1. Выращенные монокристаллы

Дифракционные исследования проводились на рентгеновском аппарате Shimadzu 6000.

Анализ дифрактограмм показал, что в системе $\text{BaMoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ образуется соединение $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Результаты этого анализа хорошо согласуются с опубликованными ранее данными [14–17], по числу и положению пиков [8–10].

Используя метод дифференциально-термического анализа, была построена фазовая диаграмма системы $\text{BaMoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, представленная на рис. 2.

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы BaMoO_4 - $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$

Вид диаграммы указывает на инконгруэнтный тип плавления соединения $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Раствор-расплавным методом выращен монокристалл $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Из выращенного кристалла вырезалась пластинка для изучения спектра поглощения.

Спектр поглощения получен на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (рис. 3).

Рис. 3. Спектр поглощения монокристалла соединения $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$

Спектр показывает, что кристалл $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ прозрачен до 2000 см^{-1} (рис. 3).

Спектр комбинационного рассеяния монокристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ приведен на рис. 4 (a – спектр комбинационного рассеяния монокристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ в неполяризованном свете и спектр, полученный с произвольной ориентацией кристалла и двумя взаимно ортогональными поляризаторами, b – спектр комбинационного рассеяния механической смеси порошкообразных кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и BaWO_4).

Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния монокристалла $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$

Как известно, спектр BaWO_4 содержит две узкие линии при 839 см^{-1} и 945 см^{-1} , интенсивность которых на порядок превышает интенсивность большинства линий в спектре. Такие режимы высокочастотных мод являются ВКР-активными в кристаллах с шеелитовоподобной структурой, оцененные путем сопоставления параметров полос комбинационного рассеяния в спектрах. Малая ширина ВКР-линии в кристалле BaWO_4 обеспечивает высокое пиковое сечение рассеяния [7–11].

Параметры наиболее интенсивных частот комбинационных полос $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и ВКР-линии в кристалле BaWO_4 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные параметры наиболее интенсивных полос высоких частот комбинационного рассеяния $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и ВКР-линии в кристалле BaWO_4

	Комбинационный сдвиг, см^{-1}	ν_p , см^{-1}	$\Sigma_{\text{инт}}$, отн. единицы	$\Sigma_{\text{пик}}$, отн. единицы
BaWO_4	925	1,4	1	1
$\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$	839	15,4	10,2	0,95
	945	4,8	3,9	1,16

Данные, приведенные в таблице, показывают, что $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ и BaWO_4 демонстрируют примерно равные значения $\Sigma_{\text{пик}}$, а значения $\Sigma_{\text{инт}}$ значительно выше в кристалле $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Это свидетельствует о том, что $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ является активирующей SRS-активной средой как для стационарных, так и для переходных режимов SRS. Вставка на рис. 4 показывает, что отношение интенсивностей полос 839 см^{-1} и 945 см^{-1} зависит от поляризации. Это позволяет избирательно получать SRS на одной из полос в зависимости от поляризации и направления падающего света относительно кристаллографической ориентации кристалла, или получать одновременную SRS с двумя длинами волн при интенсивностях двух полос комбинационного рассеяния [12–16].

Таким образом, исследованы фазовые равновесия в системе $\text{BaMoO}_4\text{--Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Было обнаружено, что в системе образуется соединение $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$. Установлено,

что методом спонтанной кристаллизации можно получить монокристаллы $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ с размерами около 5 мм. Выращенные кристаллы были исследованы; показано, что $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ – перспективная ВКР-активная среда с высоким интегральным и пиковым сечением рассеяния [15–17]. Раствор-расплавным методом выращенный монокристалл $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ имеет включения в объеме. Из выращенного кристалла вырезана пластинка для изучения спектра поглощения.

Спектр поглощения получен на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 и показывает, что кристалл $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ прозрачен до 2000 см^{-1} .

Для продолжения исследования по данной тематике планируется рассмотреть получение объемно-профилированных кристаллов модифицированным способом Степанова, при применении которого можно избежать таких дефектов роста, как «винтовые полосы» с предварительным определением условий получения кристаллов высокого оптического качества.

Литература

1. Ignatyev B.V., Isaev V.A., Lebedev A.V., Plautskiy P.G. Simultaneous dual-wavelength stimulated Raman scattering in $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{1-x}$ solid solution single crystals // Opt. Lett. – 2014. – № 39. – P. 5479–5482.
2. Han S., Wang J., Zhang H., Pan S., Xu H., Wang Y. 3D graphene–cobalt oxide electrode for high-performance super capacitor and enzymeless glucose detection // Chemik. – 2013. – № 67. – P. 226–233.
3. Воронина И.С. Выращивание и исследование монокристаллов молибдатов и вольфраматов кальция, стронция и бария для ВКР-лазеров: дис. ... к. тех. наук. – М., 2006. – 149 с.
4. Басиев Т.Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии // Физика твердого тела. – 2005. – № 47. – С. 1354–1358.
5. Лебедев А.В. Синтез, структурные и спектроскопические исследования вольфраматов и молибдатов стронция и бария как активных ВКР-сред: дис. ... к. ф.-м. наук. – Краснодар, 2013. – С. 119.
6. Патент № 128618, РФ, МПК С30В 15/14 (2006.01). Устройство управления температурным полем при выращивании монокристаллов / В.А. Исаев, А.В. Лебедев, П.Г. Плаутский; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВПО «КубГУ») (RU) – № 2012150251/05 заявл. 23.11.2012; опубл. 27.05.2013 Бюл. № 15.
7. Zalga A., Moravec Z., Pinkas J., Kareiva A. On the sol–gel preparation of different tungstates and molybdates // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – Vol. 105. – P. 3–11.
8. Basiev T.T., Sobol A.A., Voronko Yu.K., Zverev P.G. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers // Optical Materials. – 2000. – Vol. 15. – P. 205–216.
9. Isaev V.A., Ignatiev B.V., Lebedev A.V., Avensov S.A., Plautskiy P.G. The Czochralski growth and structural investigations of $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{1-x}$ solid solution single crystals // Journal of Crystal Growth. – 2013. – Vol. 363. – P. 226–233.
10. 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.

11. Исаев В.А., Игнатъев Б.В., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Аванесов С.А. Особенности выращивания номинально чистых и легированных неодимом монокристаллов вольфрамата стронция // Политематический сетевой электронный научный журнал КубГАУ. – 2012. – № 79. – С. 57–68.
12. Игнатъев Б.В., Аванесов С.А., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Саакян А.В. Исследование концентрационно-профилированного монокристалла алюмоиттриевого граната неодимом // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVI Всерос. конф. – Краснодар: КубГУ, 2010. – С. 133–135.
13. Исаев В.А., Лебедев А.В., Плаутский П.Г. ВКР-усиление и анализ структуры шеелита // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVII Всерос. конф. – Краснодар: КубГУ, 2011. – С. 248–250.
14. Исаев В.А., Игнатъев Б.В., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Гаврилюк С.Ю., Головащенко С.С. Рост и оптические свойства кристаллов вольфрамата бария // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий: материалы Всерос. заочной научно-практ. конф. – Краснодар: Краснодарский ЦНТИ, 2012. – С. 263–270.
15. Евстигнеев В.Л., Исаев В.А., Лебедев А.В., Митин К.В., Плаутский П.Г., Тормозов А., Щебетова Н.И. Кристаллы для ВКР-лазеров видимого и ИК-диапазонов спектра // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVIII Всерос. конф. – Краснодар: КубГУ, 2012. – С. 137–138.
16. Лебедев А.В. О влиянии теплового поля на гидродинамику расплава при выращивании оксидных монокристаллов методом Чохральского // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVIII Всерос. конф. – Краснодар: КубГУ, 2012. – С. 255–261.
17. Исаев В.А., Игнатъев Б.В., Лебедев А.В., Плаутский П.Г. Особенности легирования монокристаллов SrWO_4 ионами Nd^{3+} // Актуальные проблемы естественных и математических наук: материалы Межд. заочной научно-практ. конф. – Новосибирск: СибАК, 2013. – С. 52–56.

Поступила в редакцию 18 мая 2019 г.

UDC 538.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-43-49

Approaches to the study of single crystals of double molybdate of barium-bismuth

Alaa Hammoud

Kuban State University; Russia, 350040, Krasnodar, st. Stavropol, 149; al-lahammsss@gmail.com

The work is devoted to the study of the difficulties of growing single barium-bismuth molybdate single crystal crystals. Single crystals of barium-bismuth double molybdate are a multifunctional nonlinear laser medium exhibiting the maximum integrated intensity of stimulated Raman scattering - stimulated Raman scattering. The properties of single crystals of barium-bismuth molybdate are studied, the crystals are grown by the Czochralski method. The phase diagram of the $\text{BaMoO}_4 - \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ system has been studied. It was found that the $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ phase was formed in the sys-

tem. It is shown that $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ is a promising active medium. The article presents the absorption spectrum of a $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ compound single crystal on a VERTEX 70 FTIR spectrometer and a review of the literature on the research topic, analyzes the possibilities of using barium bismuth double molybdate single crystals, outlines the main directions for further work on their growth and research: development of a growing technology, obtaining samples of nominally pure and doping single crystals of RZ ions (neodymium, erbium, ytterbium), the study of the properties of the crystals obtained (optical transparency, heat conductivity, refractive index for three crystalline orientations in the visible near-infrared range, laser radiation resistance, Raman emission spectra of nominally pure crystals, spectral and luminescent properties of crystals doped with rare-earth ions), preparation of stimulated Raman scattering in nominally pure crystals, evaluation of the Raman characteristics environment.

Keywords: *molybdate barium-bismuth, spectra of combination scattering of nominally pure crystals, the spectral-luminescent properties.*

Received 18 мая, 2019