

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	2
2. Физические предпосылки для управления оптическими характеристиками	5
3.Процессы изменения валентности ионов $Yb^{3+}$ в кристаллах $Ce^{3+} +$ $Yb^{3+}:CaF_2$ .....	8
4. Выращивание кристаллов $CaF_2$ , активированных РЗИ.....	12
4.1. Изготовление образцов для исследований .....	12
4.2. Требование к чистоте исходных компонентов.....	12
4.3. Синтез исходных компонентов.....	13
4.4. Метод выращивания кристаллов .....	14
4.5. Особенности конструкции тиглей для выращивания серии кристаллов .....	16
4.6. Изготовленные образцы.....	19
4.7. Контроль качества выращенных кристаллов в поляризованном свете .....	20
5. Техника эксперимента .....	23
5.1 Экспериментальная аппаратура и методика измерений теплопроводности.....	23
5.2. Экспериментальная аппаратура и методика измерений температурного коэффициента показателя преломления и коэффициента линейного теплового расширения .....	24
6. Результаты.....	27
6.1. Фазовый состав и распределение примеси .....	27
6.2. Спектры поглощения и люминесценции .....	30
6.3. Спектральное распределение времени затухания люминесценции для кристалла $CaF_2:Ce^{3+}$ (1 ат. %) + $Yb^{3+}$ (2 ат. %).....	33
6.4. Спектры поглощения центров окраски (ЦО) .....	36
6.5. Теплопроводность .....	38
6.6. Температурный коэффициент показателя преломления и коэффициент линейного теплового расширения .....	38
7. Заключение .....	40
8. Список литературы .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области высоких технологий связан с использованием в технологических процессах лазерного излучения с все более короткими длинами волн. По этой причине разработка новых эффективных источников перестраиваемого по частоте лазерного излучения ультрафиолетового (УФ) диапазона спектра является актуальной задачей.

Традиционно перестраиваемое по частоте когерентное излучение УФ диапазона спектра получают, используя технику нелинейного или параметрического преобразования частот лазеров других спектральных диапазонов [1]. При этом такие источники излучения оказываются чрезвычайно сложными с технической точки зрения, имеют высокую стоимость и крайне неудобны в эксплуатации. Альтернативой этому подходу является использование твердотельных материалов, способных усиливать излучение УФ диапазона спектра. На основе таких активных сред оказывается возможным сформировать требуемые характеристики лазерного излучения непосредственно в УФ диапазоне и создавать относительно простые и надежные источники УФ когерентного излучения.

Предпосылки создания твердотельных лазеров УФ диапазона спектра были заложены более 30 лет назад исследованиями Elias [2], и Yang и DeLuca [3]. Для получения вынужденного излучения УФ и вакуумного УФ диапазонов ими было предложено использовать межконфигурационные переходы трехвалентных редкоземельных ионов (РЗИ) в диэлектрических кристаллах с широкой запрещенной зоной. Однако практическая реализация лазерной генерации с использованием этих переходов оказалась сопряженной с рядом трудностей, возникающих при продвижении в коротковолновую часть видимого и УФ диапазонов. Было установлено, что при использовании для накачки активных сред интенсивного УФ излучения в них индуцируются различные динамические процессы, которые приводят к росту потерь и либо снижают эффективность

известных УФ твердотельных лазеров, либо полностью исключают даже саму возможность возбуждения УФ стимулированного излучения [4].

Выявление природы и специфики динамических процессов, возбуждаемых в активных средах УФ излучением, и разработка способов управления этими процессами оказываются крайне важными моментами при создании новых эффективных активных материалов УФ и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов спектра.

Определяющим фактором, который служит причиной деградации лазерных характеристик активных сред на основе кристаллов двойных фторидов со структурой шеелита, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , является двухступенчатое поглощение фотонов накачки, причем второй квант накачки испытывает поглощение из возбужденного состояния примеси в зону проводимости кристаллической матрицы. Этот процесс сопровождается изменениями валентности активаторных ионов, фотопроводимостью, захватом свободных носителей заряда состояниями дефектов кристаллической структуры и образованием в активных средах центров окраски различной природы (соляризации материала). Поглощение центров окраски является одним из основных источников потерь, приводящих к низкой эффективности УФ лазерной генерации или даже невозможности ее получения.

Твердые растворы со структурой флюорита являются ключевыми компонентами многих нано, поли и монокристаллических материалов, в том числе активных и пассивных фотонных материалов (твердотельных лазеров, сцинтилляторов, оптики ИК и УФ диапазонов, голографии, фотолитографии и антибликовых покрытий) и твердых электролитов [5,6,7]. Фториды представляют особый интерес, так как они имеют большой спектральный диапазон прозрачности, хорошую теплопроводность, особенно  $\text{CaF}_2$  и низкую максимальную энергию фононов ( $\sim 480 \text{ см}^{-1}$ ), что значительно ограничивает вероятность безызлучательных переходов. Однако, помимо всех этих привлекательных особенностей, известно, что легирование

трехвалентными редкоземельными ионами сопровождается образованием дефектов компенсации заряда, что позволяет образовывать различные типы примесных центров. Экспериментальные результаты показывают, что легирование ионами  $Y^{3+}$  в различных соотношениях  $Y:Yb$  позволяет модулировать длительность люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  в решётке  $CaF_2$  [8].

Тепловая нагрузка вызванная спонтанным излучением в  $CaF_2$  с  $Yb^{3+}$  значительно ниже чем в материалах с высоким коэффициентом усиления, что делает  $CaF_2$  с  $Yb^{3+}$  очень интересным материалом для дизайна и реализации мощных лазерных систем [9]. Известно, что все редкоземельные ионы имеют тенденцию к образованию кластеров в структуре флюорита. Наличие большого числа кластеров редкоземельных ионов в легированном  $CaF_2$  очень выгодно, вне зависимости от предполагаемого применения. Замечательный пример кластеризации редкоземельных ионов  $Yb$  в  $CaF_2$  [10,11], кластеризация с  $Yb$  приводит к снижению поглощения и испускания, что используется для разработки эффективной системы усилителей высокой мощности и фемтосекундных лазеров[12, 13].

Параметры теплового расширения, теплопроводности и температурного коэффициента показателя преломления являются фундаментальными характеристиками любого материала. Из теплопроводности в значительной мере зависит распределение температуры по поперечному сечению активного элемента и, следовательно, форма наведённой тепловой линзы. Особенno важно знать значения теплопроводности для оценки возможности применения кристаллического материала в непрерывных твердотельных лазерах, и импульсных лазерах работающих с высокой мощностью, в связи проблемой отвода тепла от активного элемента.

Целью настоящей диссертационной работы является исследование возможности управления спектроскопическими, оптическими, теплофизическими свойствами кристаллов со структурой флюорита активированных ионами  $Ce$ ,  $Yb$ ,  $Lu$  за счет выращивания смешанных кристаллов различного химического состава.

## **2. Физические предпосылки для управления оптическими характеристиками**

Примесные центры ионов  $\text{Ce}^{3+}$  впервые были исследованы Феофиловым, в ряду щелочноземельных фторидов со структурой флюорита  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), которые образуют гомологический ряд [14-17]. В этих кристаллах наблюдается образование нескольких типов примесных центров, отличающихся механизмом компенсации избыточного положительного заряда примеси и, следовательно, локальной симметрией кристаллического поля.

Многообещающие спектроскопические характеристики не предопределяют успешный результат при попытках получить лазерную генерацию. Примером этому являются кристаллы  $\text{YAG:Ce}$  и  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ , ранее представлявшиеся перспективными активными средами. Как оказалось, препятствиями становятся фотодинамические процессы в активных средах, проявляющиеся при интенсивном возбуждении образцов в полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и обуславливающие рост потерь на длинах волн излучений накачки и лазерной генерации, ухудшающие эффективность лазерной генерации.

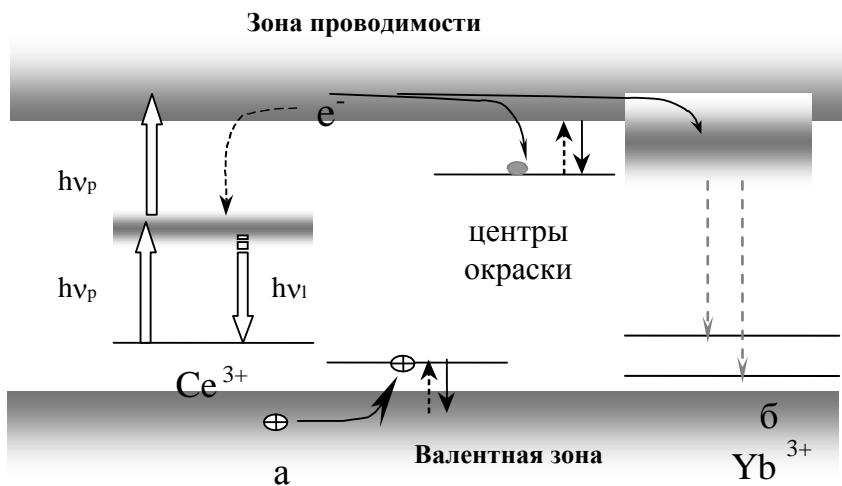


Рис. 1 - а) модель соляризации активной среды, активированной ионами  $\text{Ce}^{3+}$  под действием УФ излучения; б) ускорение процесса рекомбинации свободных носителей через состояния иона-соактиватора

Причем индуцирование этих паразитных процессов связано с активацией кристаллов ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Так, в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  при накачке излучением, резонансным 4f-5d переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , наблюдается образование центров окраски различной природы, поглощающих в области длин волн люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . В работах [18, 19] предложена модель образования центров, обуславливающих наведенное поглощение. Корнем возникновения динамических процессов является появление в зоне проводимости и валентной зоне кристалла свободных носителей заряда, высвобожденных за счет двухступенчатой фотоионизации примесного центра. После термализации свободные носители заряда могут быть захваченными различными ловушками, например, нескомпенсированными зарядами в кристаллической решетке, дефектами решетки, либо рекомбинировать на примесных центрах. Многочисленные дальнейшие исследования показали, что механизмы соляризации активных сред в условиях накачки излучением, резонансным переходам примесных центров, сходны. При этом фотохимические характеристики и устойчивость оптических свойств активных сред по отношению к интенсивному

излучению накачки определяются вероятностью поглощения из возбужденного состояния активных ионов и конкуренцией процессов захвата свободных носителей заряда различными ловушками и их рекомбинации.

Объектами исследований данной работы являются кристаллы щелочноземельного фторида со структурой флюорита  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  соактивированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (а именно  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  Ce~1%,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$  Ce~0.5% Yb~1%,  $\text{CaF}_2(80\%)+\text{LuF}_3(20\%):\text{Ce}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$  Ce~0.5% Yb~1%,  $\text{CaF}_2(95\%)+\text{LuF}_3(5\%):\text{Ce}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$  Ce~0.5% Yb~1%).

### 3.Процессы изменения валентности ионов $\text{Yb}^{3+}$ в кристаллах $\text{Ce}^{3+} + \text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$

Для подтверждения исходных посылок к реализации кристаллохимического метода подавления процессов образования центров окраски в активных средах ранее были исследованы кристаллы флюорита, активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$ .

Были исследованы образцы кристаллов  $\text{CaF}_2$ , активированный только ионами  $\text{Ce}^{3+}$  в концентрации 0,5 ат.%, и кристалл  $\text{CaF}_2$  с двойной активацией ионами  $\text{Ce}^{3+}$  (0,5 ат.%) и ионами  $\text{Yb}^{3+}$  (1 ат.%). Результаты этих исследований опубликованы в [20, 21]. На рисунке 2 (а) приведен спектр люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ , возбужденной излучением 4-ой гармоники лазера YAG:Ce<sup>3+</sup> с длиной волны 266 нм. Он состоит из двух широких полос с максимумами на длинах волн 321 нм и 337 нм и является типичным для примесного центра тетрагональной симметрии, то есть центра с локальной компенсацией избыточного положительного заряда междуузельным ионом  $\text{F}^-$  [22].

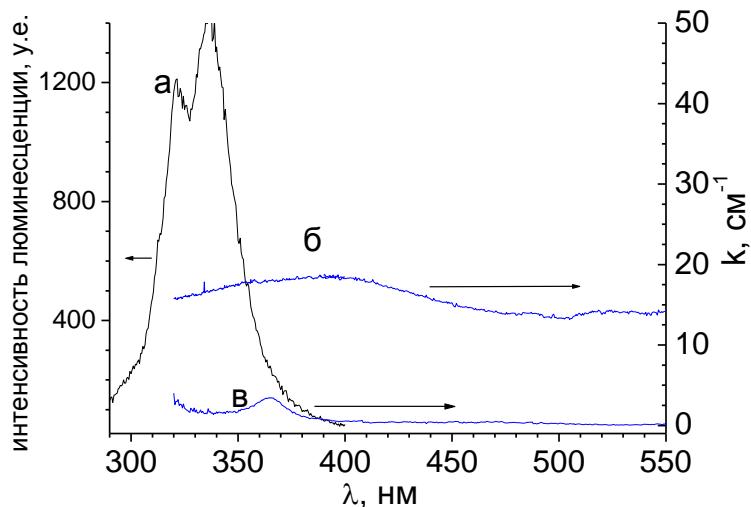


Рис. 2 - Спектр люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2\text{Ce}^{3+}$  (а), спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (б) и  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$  (в) после облучения четвертой гармоникой лазера YAG:Nd ( $\lambda = 266$  нм) [12]

В образце  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ , при экспонировании излучением четвертой гармоники лазера Nd:YAG, наблюдается образование центров окраски. В спектре поглощения этого образца, приведенном на рисунке 2 (б), в области 320-470 нм наблюдается широкая полоса, наведенная излучением накачки. Она перекрывается с полосой излучательного 5d-4f перехода иона  $\text{Ce}^{3+}$  и обусловлена наведенными накачкой ЦО. В тоже время эта полоса поглощения отсутствует в спектрах кристаллов, соактивированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и подвергнутых экспозиции УФ излучением при тех же самых условиях (см. рис. 2 (в)). Однако в этом спектре обнаруживается полоса поглощения с максимумом на длине волны 360 нм, которая, по данным [23], обусловлена межконфигурационными 4f-5d переходами иона  $\text{Yb}^{2+}$ . Дело в том, что при внедрении трехвалентных РЗИ в кристаллическую решетку  $\text{CaF}_2$  образуются также примесные центры кубической симметрии, скомпенсированные по заряду не локально. Такие центры, по-видимому, будут являться стабилизирующими для иона  $\text{Yb}^{2+}$ , так как в этом случае примесные центры окажутся электрически нейтральными. Поэтому, трехвалентный ион  $\text{Yb}^{3+}$ , находящийся в центре кубической симметрии, после восстановления валентности до  $\text{Yb}^{2+}$  за счет захвата свободного электрона, уже не будет являться эффективной ловушкой для дырок и останется двухвалентным.

Интенсивность полосы поглощения на 360 нм, принадлежащей ионам  $\text{Yb}^{2+}$ , можно изменять, экспонируя образцы излучением с различными длинами волн, резонансными либо межконфигурационным переходом ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , либо межконфигурационным переходом ионов  $\text{Yb}^{2+}$  (см. рис. 3). Величина коэффициента поглощения в  $9 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3 (а)), получена в результате экспонирования излучением с длиной волны 266 нм и является исходной. Дальнейшее облучение на той же длине волны увеличивает коэффициент поглощения, рисунок 3 (б), что свидетельствует об увеличении количества ионов  $\text{Yb}^{2+}$ , образованных за счет захвата примесью  $\text{Yb}^{3+}$  фотоиндуцированных свободных электронов. После экспонирования излучением 3-ей гармоники лазера Nd:YAG с длиной волны 355 нм

коэффициент поглощения ионов  $\text{Yb}^{2+}$  уменьшается (рис. 3 (в)), что свидетельствует об ионизации примесных центров ионов  $\text{Yb}^{2+}$  и уменьшении их количества.

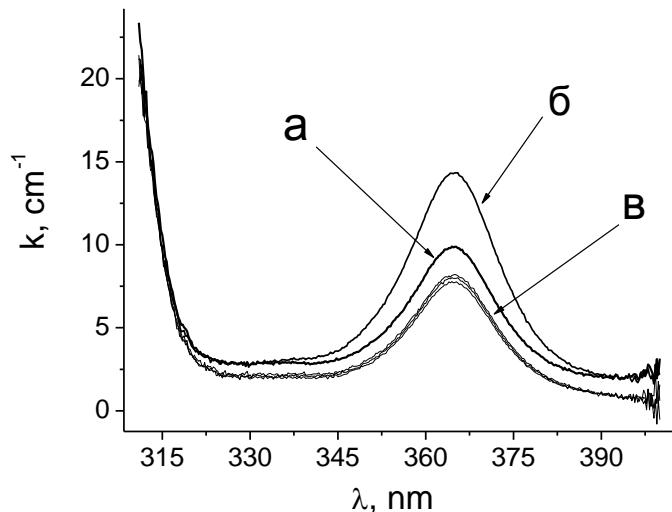


Рис. 3 - Полоса поглощения ионов  $\text{Yb}^{2+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ , наведенная излучением с длиной волны 266 нм (а). Изменение коэффициента поглощения ионов  $\text{Yb}^{2+}$  после экспонирования излучением с длиной волны 266 нм (б) и 355 нм (в) [12]

Однако полностью перевести ионы  $\text{Yb}^{2+}$  в трехвалентное состояние не удается по причине повторного и многократного захвата фотоэлектронов кубическими центрами, образованными ионами  $\text{Yb}^{3+}$ .

Таким образом, непосредственное наблюдение изменения валентности иона  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  в условиях резонансного УФ возбуждения в области 4f-5d переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  подтверждает вышеупомянутую модель ФДП в кристаллах флюорита и роль ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в качестве центров рекомбинации свободных носителей заряда. Из сопоставления рисунков 2 и 3 видно, что процессы рекомбинации свободных носителей заряда на ионах  $\text{Yb}^{3+}$  успешно конкурируют с процессами образования ЦО.

Представленная в настоящем параграфе модель отражает основные фотодинамические процессы, которые индуцируются в активной среде в условиях накачки излучением, резонансным переходам примесных ионов, и приводят к образованию центров окраски различной природы. Также эта

модель описывает некоторые способы борьбы с образованием ЦО и их влияние на равновесие процессов образования и разрушения ЦО. В настоящей работе исследуется кристаллохимический метод подавления образования центров окраски, основанный на взаимодействии катионов решетки и кристаллической матрицы и заключающийся в создании эффективных каналов рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда.

Ионы Lu обладают ещё большей энергией сродства к электрону чем Yb. Поэтому они могут являться более лучшей ловушкой для свободных электронов, что уменьшает вероятность образования центров окраски.

## **4. Выращивание кристаллов $\text{CaF}_2$ , активированных РЗИ.**

### **4.1. Изготовление образцов для исследований**

Проблема организации оптимальных условий для выращивания активированных кристаллов  $\text{CaF}_2$  рассматривается в работе [24]. Температура плавления этого соединения составляет  $1360^{\circ}\text{C}$ . Для выполнения задачи выращивания активированных флюоритов, а также смешанных систем для оптических и лазерно-спектроскопических исследований были выработаны следующие рекомендации по оптимизации условий выращивания серии образцов данной кристаллической системы.

### **4.2. Требование к чистоте исходных компонентов**

При выращивании монокристаллов из расплава важна степень чистоты исходных реагентов. Присутствие нежелательных примесей сильно затрудняет процесс выращивания, а при очень большом их содержании вырастить монокристалл вообще не удается. Кроме того, большинство фторидов имеют тенденцию адсорбировать влагу из окружающего воздуха. Наличие влаги в шихте приводит к гидролизу при нагреве, в результате чего образуются мутные включения в кристаллах или полностью исключается возможность получение монокристаллического образца.

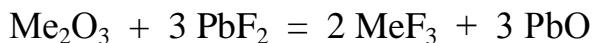
При выращивании кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-LuF}_3$  в рамках настоящего проекта были использованы компоненты шихты, а именно:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LuF}_3$  и фториды редкоземельных элементов, которые являются активаторами и соактиваторами ( $\text{CeF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ ), с чистотой не менее 99.99%. Компоненты хранились в вакуумных сушильных шкафах. Непосредственно перед процессом роста реагенты выдерживались в вакууме в течение 12 часов. Однако даже такая тщательная просушка реагентов является недостаточной мерой для полного удаления связанного кислорода и гидроксильных групп.

Поэтому следующий этап подготовки шихты заключался в синтезе исходных компонентов.

### 4.3. Синтез исходных компонентов

Выпускаемые промышленностью реактивы, такие как фториды редкоземельных элементов, содержат некоторое количество (~ 0,01 вес.%) примесей в виде окислов. Даже такое небольшое количество нежелательных примесей может оказаться на качестве кристалла. Поэтому необходимо проводить предварительный высокотемпературный синтез реагентов.

Предварительный синтез исходных компонентов шихты осуществляется путем их перекристаллизации во фториющей атмосфере. Процесс синтеза заключается в плавлении и выдержке во фториющей среде реактива при температурах, превышающих температуру его плавления, в течение 6-7 часов. Для этого исходные компоненты шихты в графитовом тигле помещаются в ростовую камеру, в которой создается вакуум до остаточного давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. После чего камера заполняется инертным газом Ar. Для фторирования атмосферы роста используются политетрафторэтилен и фторид свинца ( $t_{\text{пл.}} = 855^{\circ}\text{C}$ ). Политетрафторэтилен помещается в камеру роста в графитовом контейнере. При его нагреве до температуры  $300^{\circ}\text{C}$  происходит пиролиз этого соединения, в результате чего в ростовой камере создается фториющая атмосфера. Соединение  $\text{PbF}_2$  помещается вместе с шихтой в тигель в количестве ~ 1 вес.%. Реакция насыщения фтором расплава осуществляется по схеме:



Образовавшаяся окись свинца и избыточный фтористый свинец при температурах синтеза  $1200 - 1500^{\circ}\text{C}$  полностью возгоняются.

В результате описанной методики синтеза получаются монокристаллические образцы либо поликристаллы, состоящие из кристалликов с характерным размером в несколько миллиметров.

После проведения синтеза осуществляется навеска компонентов шихты в соответствующем каждому кристаллу стехиометрическом соотношении. Полученная смесь загружается в тигель и помещается в ростовую камеру. Непосредственно перед процессом выращивания монокристаллов шихту в графитовом тигле сушат в камере ростовой установки в вакууме при температуре 200 °С в течение 24 часов. Атмосфера для выращивания кристаллов подготавливается также путем пиролиза политетрафторэтилена в газообразном аргоне при давлении 1300 гПа. Затем исходная шихта нагревается до температуры плавления и предварительно выдерживается в течение 2-4 часов. После чего осуществляется процесс выращивания кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера.

#### **4.4. Метод выращивания кристаллов**

Выбор метода Бриджмена-Стокбаргера обусловлен несколькими причинами:

- относительной простотой технического оснащения кристаллизационной установки;
- возможностью выращивания кристаллов различной формы и размеров;
- малой площадью открытой поверхности расплава;
- экономичностью в расходовании материалов шихты;
- возможность выращивания образцов с более высоким содержанием примесей.

Метод Бриджмена-Стокбаргера состоит в нагревании поликристаллического материала до температур, превышающих температуру плавления материала, и в последующем медленном охлаждении его, начиная с той части тигля, которая содержит затравку – монокристалл того же состава с известной ориентацией оптической оси. Рабочий объем установки по выращиванию кристаллов разделен на три тепловые зоны:

- верхняя тепловая зона предназначена для плавления рабочего вещества и поддержания его в жидкому состоянии;
- в градиентной зоне осуществляется контакт расплава с затравочным кристаллом и последующее превращение рабочего вещества из жидкого состояния в твердое, т.е. происходит непосредственный рост кристалла;
- в нижней тепловой зоне поддерживается температурный режим, обеспечивающий теплоотвод от выращенного кристалла для формирования необходимого распределения температуры в градиентной зоне.

В процессе выращивания кристалла тигель, в котором расположено расплавленное рабочее вещество, медленно ( $\sim 1$  мм/ч) опускается из верхней тепловой зоны в нижнюю. Расплав, проходя через градиентную зону, кристаллизуется. Управление температурным полем установки производится на основе измерений температуры нагревателей (регулирующие термопары). В качестве источников тепла используются цилиндрические графитовые нагреватели.

По мере повышения требований к оптическому качеству получаемых кристаллов и необходимости выращивания серий кристаллов различного химического состава, но выращенных в сходных физико-химических условиях, встает проблема разработки модификации имеющегося оборудования, необходимого для реализации технологического процесса роста кристаллов. Одним из факторов, влияющих на структурное совершенство выращиваемых кристаллов, является стабильность распределения теплового поля в ростовой камере, в связи с чем были проведены работы по оптимизации и изготовлению резистивного нагревателя, тепловых экранов и токопроводящего узла. Кроме того, ввиду необходимости вырастить серию кристаллов различного химического состава, но по возможности исключить влияние случайных и неконтролируемых факторов, неизбежно возникающих в процессе роста, была значительно модернизирована конструкция ростового узла (тигеля).

## **4.5. Особенности конструкции тиглей для выращивания серии кристаллов**

Для корректного сравнения оптических, фотохимических и лазерных свойств синтезированных кристаллов необходимым является воспроизводимость условий их выращивания (радиальный градиент, стабильность температуры, равномерность движения штока и т.д.). С этой точки зрения использование многокамерного тигля, позволяющего выращивать несколько образцов за один цикл, является оптимальным решением.

Для выращивания кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера, который реализован в установке КРФ, требуется вытянутые вдоль направления роста тигли с закрытым объемом слегка конической формы. Поперечные размеры внутреннего объема тигля определяют поперечные размеры выращиваемых образцов кристаллов, а длина определяется усадкой компонент кристалла при переходе из порошка в расплав. В процессе выполнения работ в рамках настоящего проекта использовались тигли для выращивания серий образцов – многокамерные тигли.

Эскиз конструкции многокамерного тигля для выращивания серии образцов кристаллов представлен на рисунке 4. Конструкция состоит из внешнего корпуса (1) и семи тиглей (2). Тигли устанавливаются в специальные посадочные места общего основания корпуса, которое одновременно является его нижней крышкой (7). Внешний корпус, как и в случае одиночного тигля, обеспечивает сглаживание колебаний температуры в тиглях, обусловленных конвекционными потоками инертного газа в камере установки.

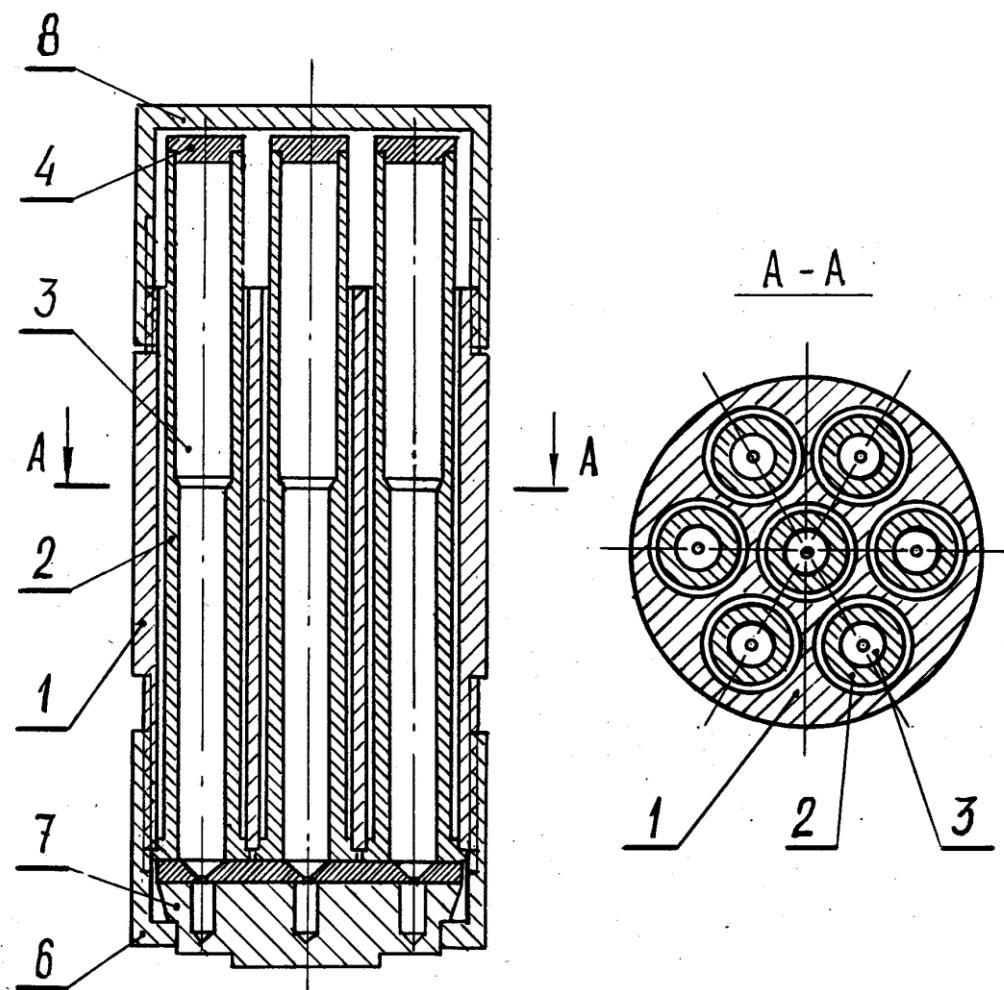


Рис. 4 - Эскиз конструкции тигля для выращивания одновременно семи фторидных кристаллов. 1 – внешний графитовый корпус, 2 – графитовые тигли, 3 – камеры роста, 4 – крышка тигля, 5 – днище корпуса, 6 – нижняя крышка корпуса, 7 – камеры для размещения «затравок», 8 – крышка корпуса.

Конструкция описанных тиглей позволяет выращивать кристаллы диаметром до 20 мм и длиной до 100 мм. Причем, при использовании многокамерного тигля, возможно выращивание нескольких кристаллических образцов одновременно (до 7 единиц) при идентичных условиях, что позволяет решать проблему воспроизводимости условий выращивания кристаллов при исследовании свойств серий образцов кристаллов, отличающихся химическим составом.

Описанная конструкция многокамерного тигля отличается от известных ранее наличием газового зазора между тиглями. Как показали исследования, величина этого зазора не играет принципиальной роли, однако данное техническое решение позволяет:

- 1) существенно снизить взаимное влияние каждого из тиглей на температурное поле внутри отдельного тигля. Это достигается за счет отсутствия непосредственного теплового контакта между боковыми поверхностями тиглей через корпус за счет зазора. Взаимное влияние может возникнуть из-за различия тиглей по массе и (или) по химическому составу шихты;
- 2) получить более резкий температурный градиент в каждом тигле, поскольку отвод всей тепловой энергии из зоны кристаллизации осуществляется строго в определенном направлении, а именно вдоль оси роста через днища корпуса и тиглей, находящихся с ним в контакте.

Создание таких условий кристаллизации препятствует образованию паразитных зародышей в объеме кристаллизации, и, таким образом, вероятность образования блочной структуры и напряжений в выращиваемых кристаллах резко снижается. В результате улучшается качество выращенных образцов кристаллов и, как следствие, повышается производительность ростового оборудования.

Применение такой конструкции многокамерного тигля позволяет производить одновременное выращивание серии кристаллов с максимально идентичными свойствами и, следовательно, корректно осуществлять сравнение физических свойств образцов кристаллов, различающихся химическим составом.

Тигли (а также нагреватель и тепловые экраны для ростовой установки) изготавливались из графита, как наиболее пригодного материала для работы во фториющей атмосфере при высоких температурах в силу его

химической инертности по отношению к фтору. Существующие марки графита ГТ-1, ГТ-2, ГТ-3 оптимально подходят для выращивания кристаллов.

#### 4.6. Изготовленные образцы

В ходе экспериментов по выращиванию кристаллов обеспечивались следующие параметры. Скорость перемещения тигля составляла 5 мм/ч. Вращение тигля осуществляли со скоростью 15 об/мин. В зоне роста поддерживалась температура 1360 °С (температура плавления соединения  $\text{CaF}_2$ ) при температурном градиенте в зоне роста 30 – 50 °С/см. В качестве атмосферы, в которой осуществлялось выращивание кристаллов, использовалась смесь газов из высокочистого аргона и  $\text{CF}_4$  получаемого при пиролизе политетрафторэтилена. Внутри камеры устанавливалось избыточное давление (на 0.2-0.25 атм. больше атмосферного) для предотвращения попадания внутрь атмосферного воздуха.

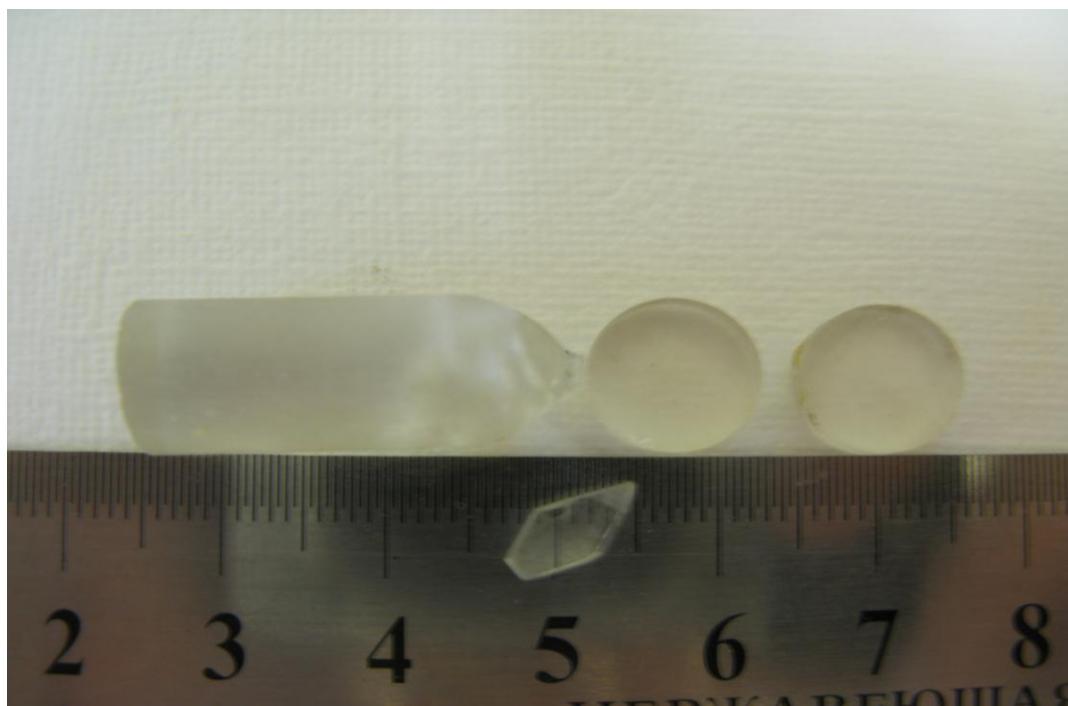


Рис. 5 - Фотография кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ , выращенных в лаборатории роста кристаллов ФГАОУВПО КФУ

В результате за один цикл роста была выращена серия кристаллов следующего состава:  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  с переменным содержанием компонента твердой смеси  $\text{LuF}_3$  (от 5 ат. % до 20 ат. %) и соактиватора  $\text{Yb}^{3+}$  (от 0,05 ат. % до 2 ат. %). Полученные кристаллы имели вид конусообразных стержней со средним диаметром 6 – 8 мм и длиной до 60 мм. Кристаллы были прозрачными и хорошего оптического качества (см. рисунок 5).

Обработка образцов также проводилась в одинаковых условиях (образцы из одной серии обрабатывались в одном блоке), чтобы исключить влияние качества обработки рабочих поверхностей на оптические свойства кристаллов при их сравнении. Готовые образцы для оптической спектроскопии представляли собой полированные диски толщиной ~2 мм и диаметром 6-8 мм.

#### **4.7. Контроль качества выращенных кристаллов в поляризованном свете**

Определение качества полученных кристаллов (блочность, наличие внутренних напряжений) проводилось при помощи поляризационной установки, схема которой представлена на рисунке 6 (а). Установка состоит из двух скрещенных поляризаторов, через которые проходит коллимированный пучок света от лампы накаливания. Исследуемый образец вращался в различных плоскостях между поляризаторами.

В случае исследования высококачественных изотропных кристаллов, не имеющих внутренних напряжений, помещенных в установку, поле наблюдения остается темным при любом угле поворота кристалла относительно оси наблюдения. В случае присутствия в кристалле областей с внутренними напряжениями, эти области в установке наблюдаются интерференционно окрашенными. К тому же, при повороте образца вокруг оси наблюдения поле наблюдения областей с внутренними напряжениями становится то светлым, то темным. При повороте кристалла на  $360^\circ$  вокруг

оси наблюдения область с внутренними напряжениями становится четыре раза темной и четыре раза светлой.

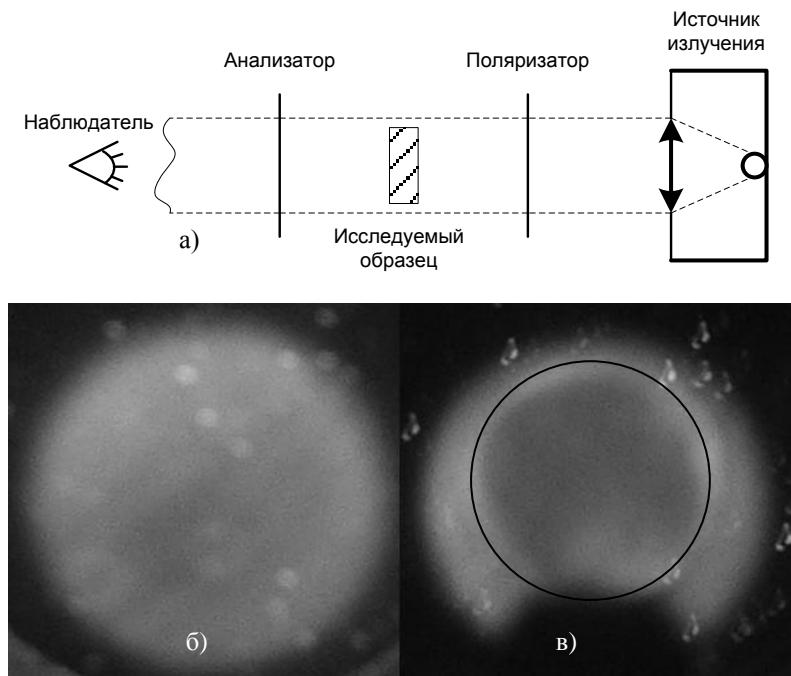


Рис. 6 - (а) Схема поляризационной установки для исследования оптического качества выращенных образцов визуальным методом. Картина распределения интенсивности лампы после второго поляризатора (б) – в отсутствие образца, (в) – в присутствие образца.

Картина напряжений в описанной установке наблюдалась визуально, а при необходимости производилась ее фотoreгистрация при помощи цифровой фотокамеры Canon D400.

В качестве примера на рисунке 6 (б, в) приведены наблюдаемые картины в описанной установке при исследованиях оптического качества кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ .

В отсутствие образца со стороны анализатора наблюдалась картина с равномерно распределенной остаточной интенсивностью засветки (рис. 6 б). При внесении исследуемых образцов между поляризаторами, изменения распределения интенсивности засветки после анализатора практически не наблюдалось (рис. 6 в). Также не было обнаружено существенных изменений

и при вращении образцов относительно оптической оси установки, что свидетельствует о хорошем оптическом качестве изготовленных образцов.

Таким образом, была выращена серия кристаллов  $\text{CaF}_2$ , активированных ионами лютения, иттербия и церия с концентрациями активаторов 0-0,5 атомных %. Кристаллы получились хорошего оптического качества, что было подтверждено исследованиями образцов в поляризованном свете.

## 5. Техника эксперимента

Были проведены комплексные исследования новых кристаллических материалов, включая исследования фазового состава и кристаллической структуры методом рентгеновской дифрактометрии, исследования содержания примесей методами рентгено-флюоресцентного анализа и оптической абсорбционной спектроскопии, исследования оптического качества методом поляризационной фотометрии. Измерены теплопроводность, температурный коэффициент показателя преломления и коэффициент линейного теплового расширения.

Для интерпретации спектров люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в исследованных кристаллах были зарегистрированы время-разрешенные спектры люминесценции на оригинальном спектрометрическом комплексе, включающем монохроматор МДР-23, цифровой осциллограф Бордо-221. Эти эксперименты, а также исследование зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности излучения возбуждения позволили выделить новый примесный центр иона  $\text{Ce}^{3+}$  в высокодопированных кристаллах флюорита. Для измерения теплопроводности была собрана схема основанная на интерферометрах Жамена и Майкельсона.

### 5.1 Экспериментальная аппаратура и методика измерений теплопроводности

Измерения теплопроводности проводились в Брянском госуниверситете имени академика И.Г. Петровского. За основу конструкции был принят Государственный специальный эталон единицы теплопроводности [25], в свою очередь базирующийся на конструкции криостата, описанного в литературе. Схема измерительной камеры установки, используемой в настоящей работе, приведена на рисунке 7. В качестве хладагента применялся жидкий азот.

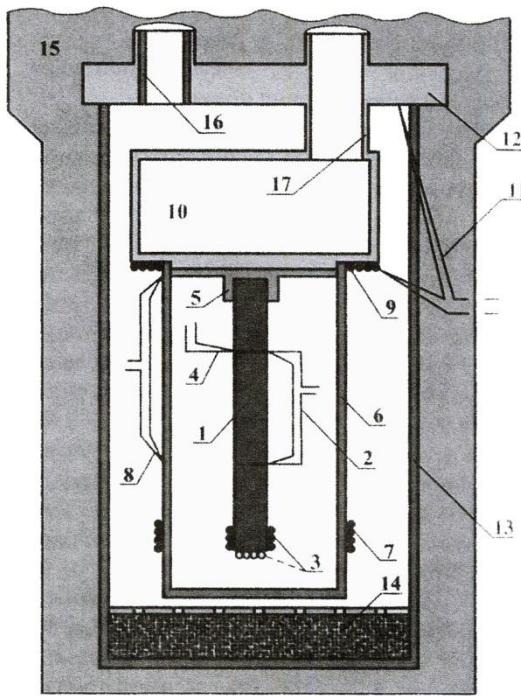


Рис. 7 - Схема измерительной камеры: 1 - образец; 2, 4, 8, 11 - термопары; 3,7,9 - нагреватели; 5 – втулка теплостока для крепления образца; 6 – экран радиационный; 10 – экран теплостока; 12 - флянец; 13 – трубка эвакуационная; 14 – угольный геттер; 15 – жидкий азот; 16 – радиатор для проводов; 17 – тепловое сопротивление

Для измерения теплопроводности использовался метод абсолютно стационарного продольного теплового потока. Образцы представляли собой параллелепипеды или цилиндры. Методика измерений подробно описана в работах [26,27]. Погрешность определения величины теплопроводности, за исключением нескольких случаев, когда образцы имели неоптимальные размеры, не превосходила  $\pm 5\%$ . Образцы представляли собой цилиндры высотой 20 мм и диаметром около 10 мм.

## 5.2. Экспериментальная аппаратура и методика измерений температурного коэффициента показателя преломления и коэффициента линейного теплового расширения

Также нами были определены температурный коэффициент показателя преломления и коэффициент линейного теплового расширения. Схема установки показана на рисунке 8.

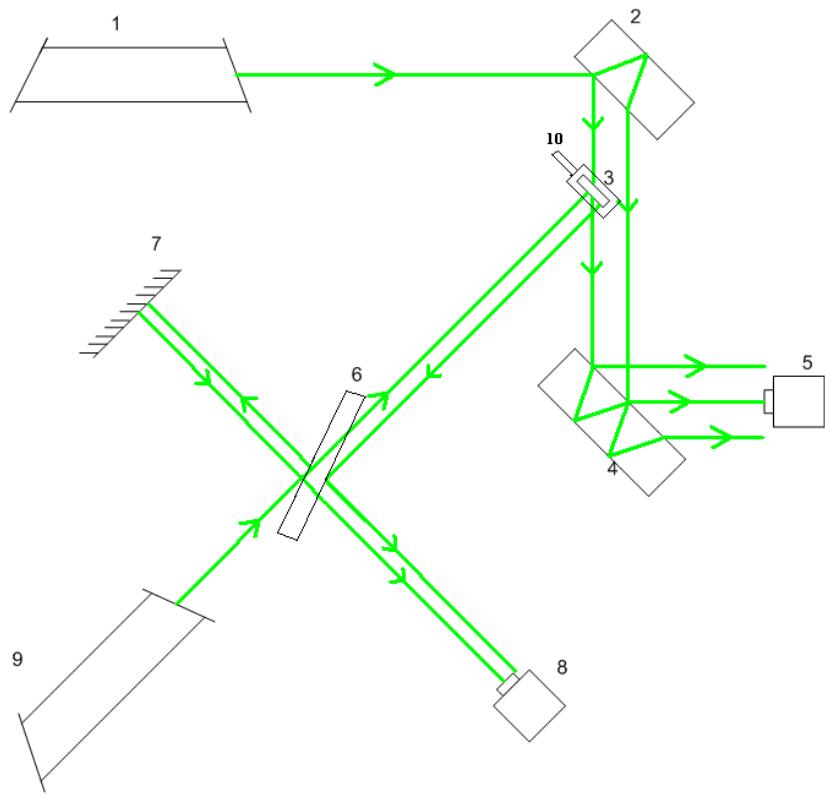


Рис. 8 - Схема измерительной установки: 1,9 – DPSS лазер на 532 нм; 2, 4, 6 - плоско - параллельные пластины; 3 - образец; 5,8 - web камера; 7 - зеркало; 10 – нагреватель.

Прибор основан на интерферометрах Жамена и Майкельсона.

При освещении интерферометра Жамена монохроматическим светом с длиной волны  $L$  и угловой расходимостью  $I$  возникают полосы равного наклона. Если волновой фронт светового пучка почти плоский то ширина интерференционных полос превышает диаметр сечения светового пучка и интерференционная картина представляет собой равномерно освещенное поле. Для наблюдения интерференционной картины исследуемый образец помещают в рабочий пучок .

При нагревании кристалла увеличивается оптический путь лазерного пучка прошедшего через кристалл в связи с его расширением и изменением показателя преломления. Когда кристалл нагревается от  $T_1$  до  $T_2$  то длина оптического пути меняется на:

$$n_2(h_l + dh) - n_1 h_l - dh \quad (1)$$

где  $n_1$  и  $h_1$  показатель преломления и толщина образца при  $T_1$ ,  $n_2$  показатель преломления при  $T_2$ ,  $dh$  величина расширения кристалла. Из за изменения длины оптического пути, меняется разность фаз между контрольным и рабочим пучком. Это приводит к сдвигу интерференционных полос. Количество смещённых полос в интерферометре Жамена можно определить по формуле

$$X = \frac{(n_2(h_1 + dh) - n_1 h_1 - dh)}{\lambda} \quad (2)$$

где  $X$  – количество смещённых полос,  $\lambda$  – длина волны лазера.  $X$  можно определить посчитав количество смещённых полос в интерференционной картине, которая была записана с помощью web камеры.  $n_1$  определили с помощью микроскопа. Вклад теплового расширения  $dh$  нашли используя интерферометр Майкельсона.

$$\frac{\lambda_0}{4}$$

Расширение образца на  $\frac{\lambda_0}{4}$  (где  $\lambda_0$  это длина волны DPSS лазера(532 nm)) сопровождается изменением интенсивности интерференционной картины от максимума до минимума. Посчитав количество сдвигов  $N$  можно определить расширение образца

$$dh = N \frac{\lambda}{4} \quad (3)$$

Неизвестный член  $n_2$  в формуле (2) находим по формуле

$$n_2 = \frac{(X \lambda + n_1 h_1 + dh)}{h_1 + dh} \quad (4)$$

Температурный коэффициент показателя преломления находим по формуле

$$\frac{(n_2 - n_1)}{dT} \quad (5)$$

Коэффициент линейного теплового расширения:

$$\frac{dh}{h_1 dT} \quad (6)$$

## 6. Результаты

### 6.1. Фазовый состав и распределение примеси

Фазовый состав синтезированного кристаллического материала был исследован методом рентгеновской дифрактометрии (см.рис. 9 и 10).

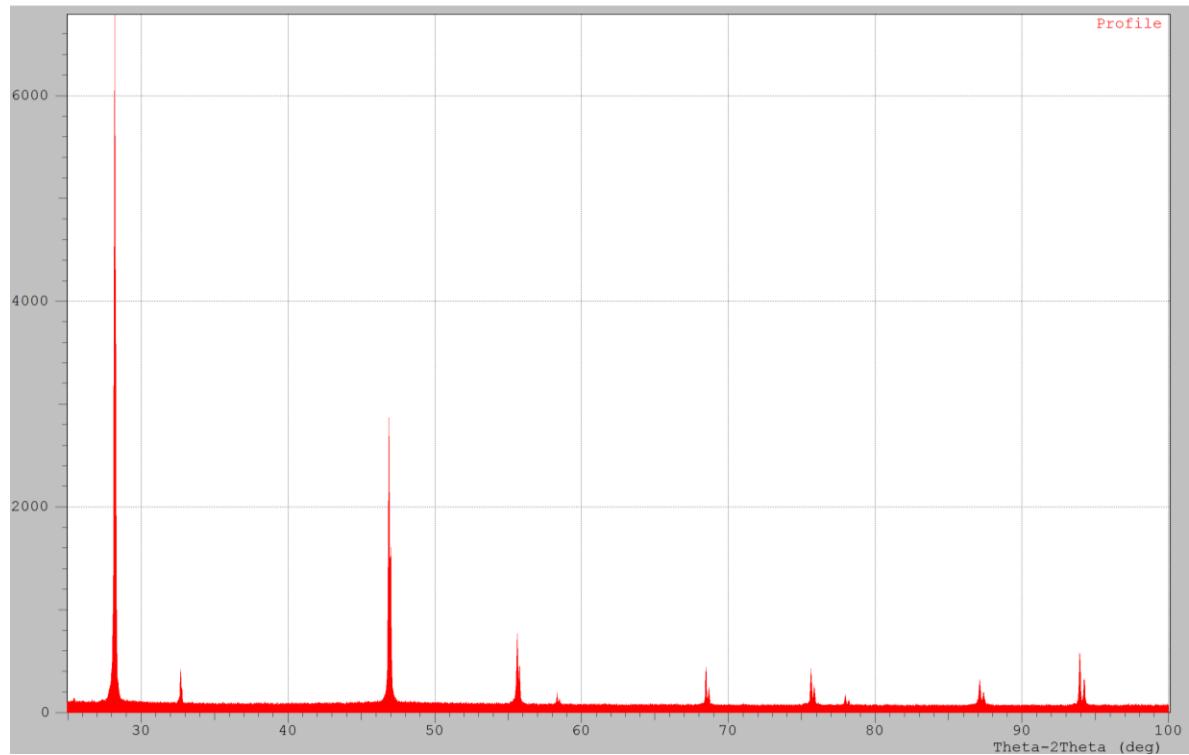


Рис. 9 – Дифрактограмма образца  $\text{CaF}_2$ : Ce(1%) Lu(10%).

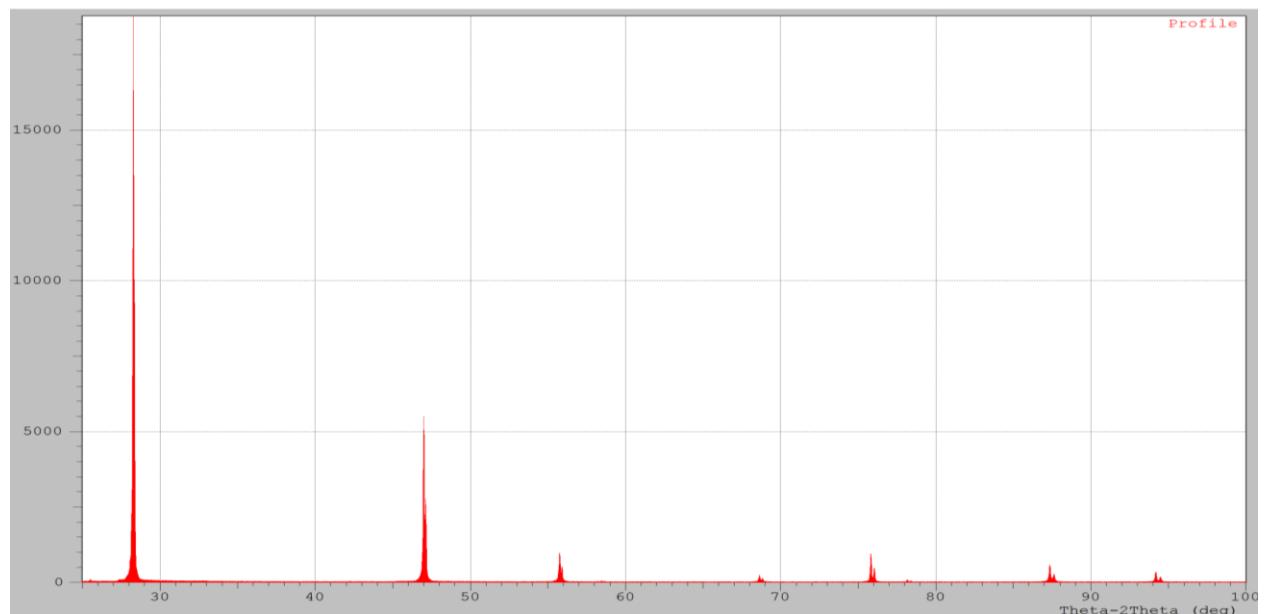


Рис. 10 – Дифрактограмма образца  $\text{CaF}_2$ : Ce(0.2%) Yb(0.05%).

Показано, что для кристаллов ряда  $\text{CaF}_2\text{-LuF}_3$  с переменным соотношением компонент наблюдаются распределение рефлексов, соответствующее кристаллу флюорита, а зависимость постоянной решетки от содержания  $\text{LuF}_3$  является линейной и подчиняется правилу Вегарда для твердых растворов (см. рис. 11). Эти факты свидетельствует о том, что синтезированные кристаллы являются однофазными монокристаллами.

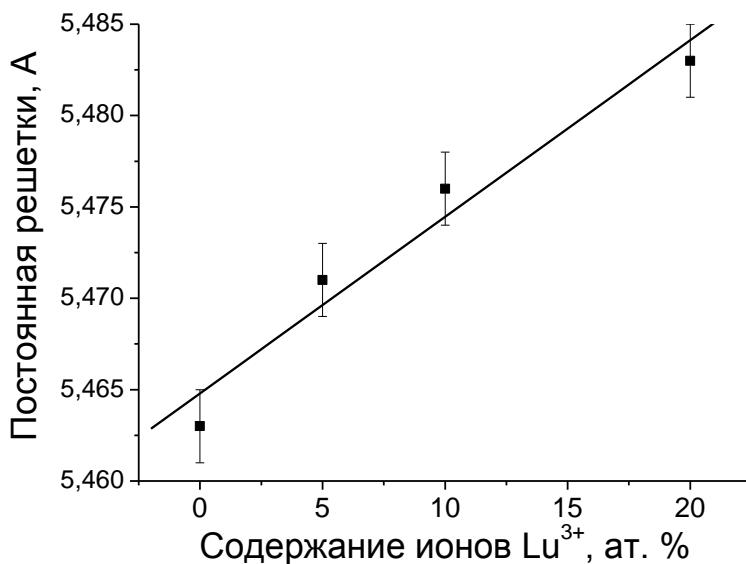


Рис. 11 – Зависимость постоянной решётки кристаллов от содержания ионов  $\text{Lu}^{3+}$ .

Методом рентгено-флюоресцентного анализа было исследовано распределение примеси в синтезированных кристаллах. Для неизоморфных систем  $\text{CaF}_2\text{-LuF}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-CeF}_3$  и  $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$  наблюдается ожидаемое увеличение концентрации примеси в сторону направления движения зоны кристаллизации (см. рис. 12).

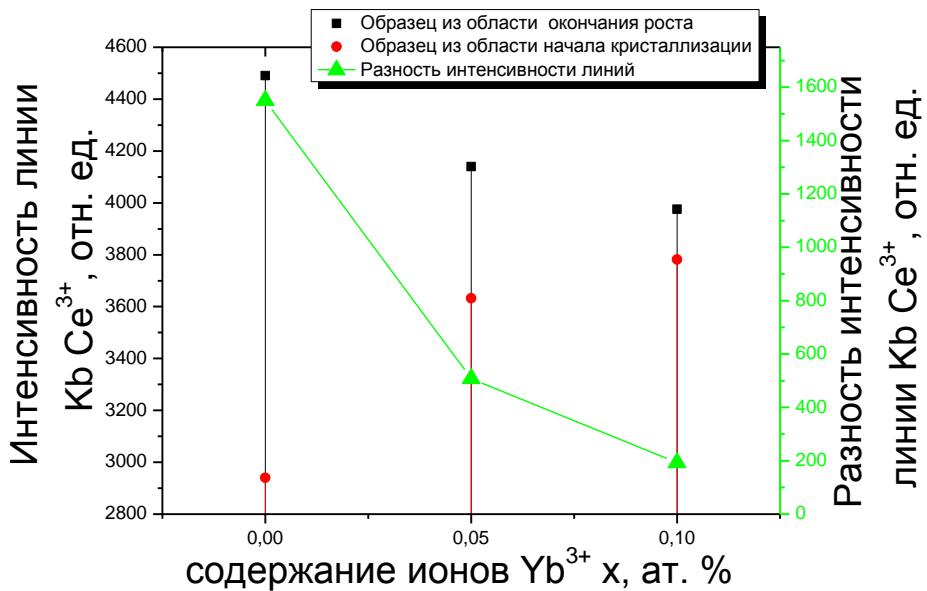


Рис. 12 – Зависимость интенсивности линии флуоресценции  $\text{K}\beta$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$  в зависимости от содержания ионов  $\text{Yb}^{3+}$ .

Важным результатом является уменьшение градиента распределения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вдоль були кристалла (направления роста) при увеличении концентрации соактиваторов (ионов  $\text{Lu}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$ ). Так для кристалла  $\text{CaF}_2$ , активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$  в количестве 1 ат. % и ионами  $\text{Yb}^{3+}$  в количестве 2 ат. % разность концентраций на протяжении всего кристалла составила всего около 10 %, что почти на порядок меньше, чем в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (1 ат. %) неактивированном ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и очевидно рост степени разупорядочения кристаллов флюорита, в котором часть катионов решетки  $\text{Ca}^{2+}$  замещены на близкие к  $\text{Ce}^{3+}$  по значению ионного радиуса ионы  $\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , позволяет образовываться новым примесным центрам иона  $\text{Ce}^{3+}$  и повышает его коэффициент распределения.

## 6.2. Спектры поглощения и люминесценции

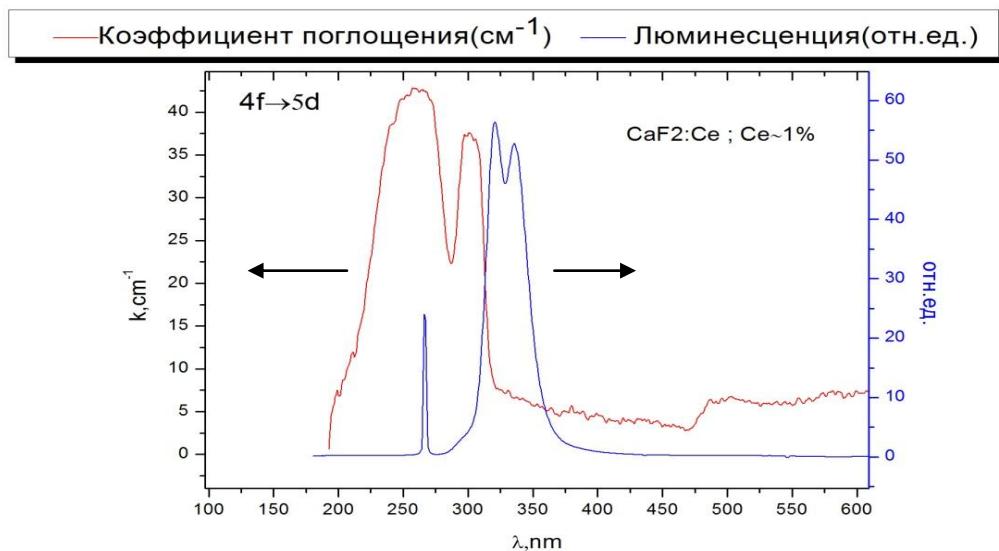


Рис. 13 - Спектры поглощения и люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (1 ат. %)

На рисунке 13 приведён спектр поглощения и люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  типичный для примесного центра тетрагональной симметрии (с локальной компенсацией избыточного положительного заряда [28]). Виден характерный двугорбый спектр люминесценции, обусловленный переходами из возбуждённого 5d состояния на состояния  $^2\text{F}_{7/2}$  и  $^2\text{F}_{5/2}$  4f конфигурации.

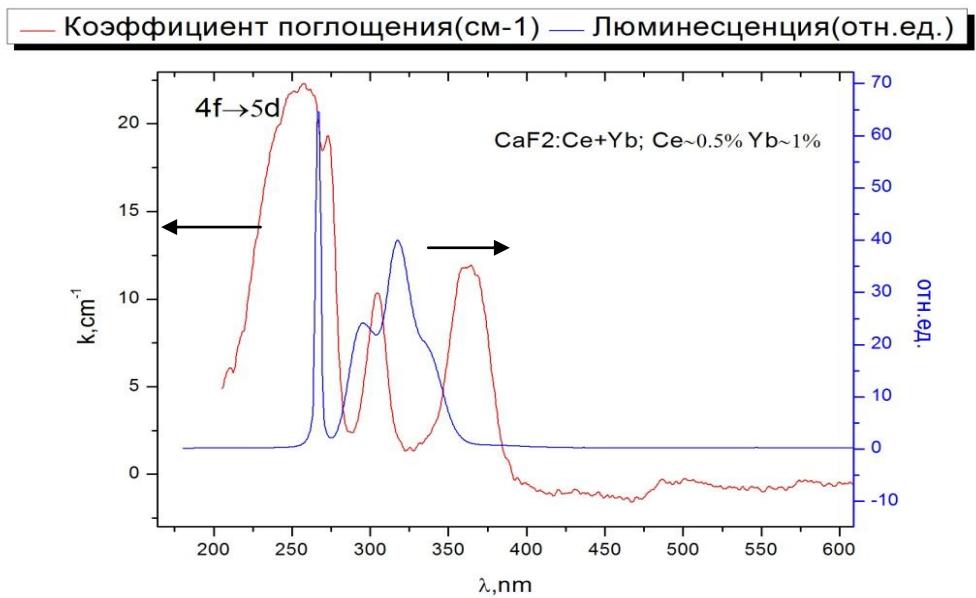


Рис. 14 - Спектры поглощения и люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0,5 ат. %),  $\text{Yb}^{3+}$  (1 ат. %)

Спектры люминесценции были зарегистрированы в результате воздействия на 266 нм. В случае образца соактивированного  $\text{Yb}$  (рисунок 14) появляется полоса поглощения в области 360 нм которую в соответствие с литературными данными мы интерпретируем как переход  $\text{Yb}^{2+}$ . Он мог образоваться в результате динамических процессов ( $\text{Yb}^{3+}$  захватил электрон из зоны проводимости отданый  $\text{Ce}^{3+}$  за счёт двухступенчатой фотоионизации). Также появляется в спектре люминесценции полоса в области люминесценции 290 нм, природа которой нами до конца не исследована, но возможно увеличивается доля примесных центров  $\text{Ce}$  конфигурации отличной от тетрагональной.

Добавилась полоса поглощения  $\text{Yb}^{2+}$  [28]. Очевидно, что кристалл был облучён до снятия спектра коэффициента поглощения.  $\text{Yb}^{2+}$  возник после захвата  $\text{Yb}^{3+}$  электрона из зоны проводимости, который перешёл туда благодаря двухступенчатой фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$ . Также добавилась полоса поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  в области 300 нм.

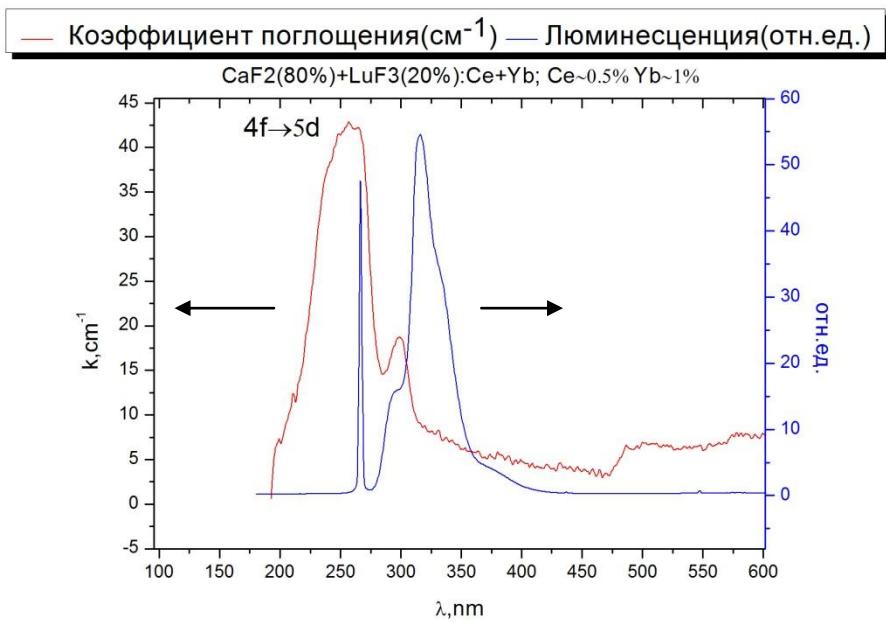


Рис. 15 - Спектры поглощения и люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0,5 ат. %),  $\text{Yb}^{3+}$  (1 ат. %),  $\text{Lu}^{3+}$  (5 ат. %)

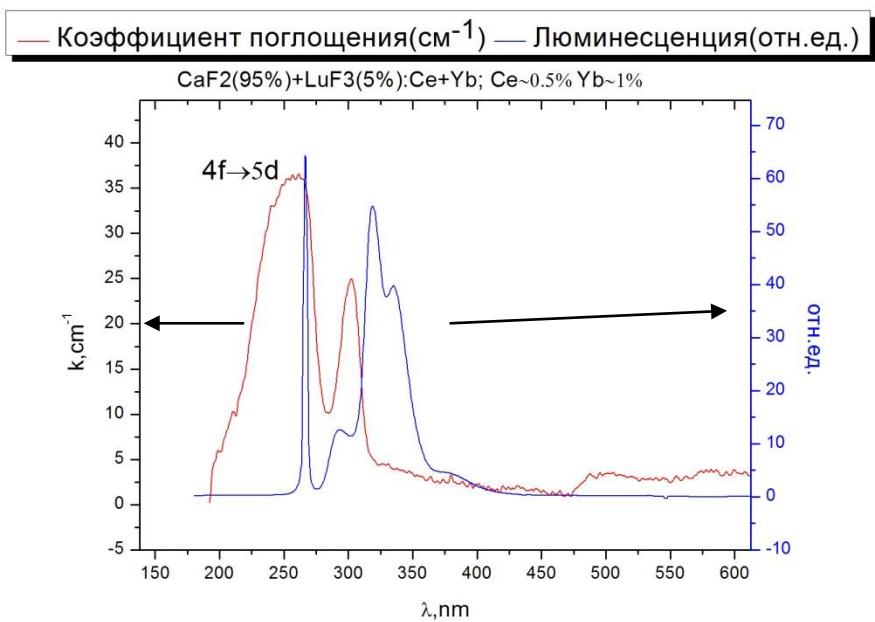


Рис. 16 - Спектры поглощения и люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (0,5 ат. %),  $\text{Yb}^{3+}$  (1 ат. %),  $\text{Lu}^{3+}$  (20 ат. %)

На рисунках 15 и 16 показаны спектры поглощения кристаллов, которые кроме  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , соактивированы ионами  $\text{Lu}^{3+}$ . Спектры поглощения

качественно не отличаются от предыдущих образцов. В спектре люминесценции также кроме 2 полос примесного центра тетрагональной симметрии видна полоса в области 290 нм. И ещё увеличивается интенсивность люминесценции в области 380 нм, которая в соответствие с литературными данными может быть интерпретирована как переход примесного центра  $\text{Ce}^{3+}$  с не локальной компенсацией заряда.

### 6.3. Спектральное распределение времени затухания люминесценции для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат. %) + $\text{Yb}^{3+}$ (2 ат. %)

В результате исследования люминесценции кристаллов и изготовленных из них порошкообразных образцов при температуре 77 К было обнаружено пленение возбуждения для межконфигурационных переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , результирующееся в увеличении времени жизни при комнатной температуре (см. рис. 17).

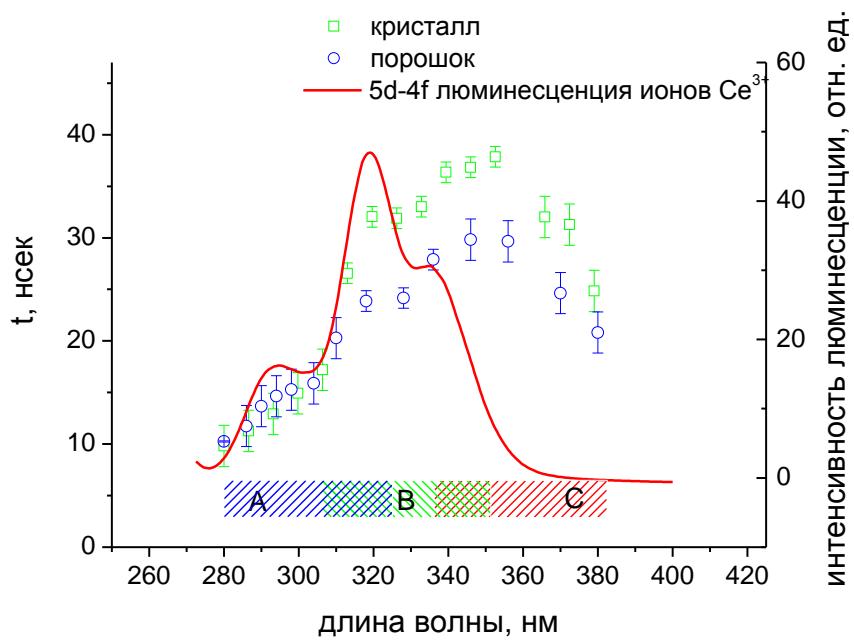


Рис. 17 - Спектральное распределение времени затухания люминесценции для кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (1 ат. %) +  $\text{Yb}^{3+}$  (2 ат. %),  $\square$  – порошкообразный образец,  $\circ$  – образец монокристалла. Длина волны возбуждения 266 нм.

Так, для образца  $\text{CaF}_2$  с концентрацией ионов  $\text{Ce}^{3+}$  1 ат. % и ионов  $\text{Yb}^{3+}$  2 ат. % для кубического центра время затухания 5d-4f люминесценции иона

$\text{Ce}^{3+}$  составило  $63 \pm 5$  нс, в области люминесценции локально-скомпенсированных примесных центров  $49 \pm 5$  нс, в области люминесценции вновь обнаруженного центра  $22 \pm 3$  нс. Для порошкообразного образца этого кристалла времена затухания 5d-4f люминесценции иона  $\text{Ce}^{3+}$  распределились следующим образом: для кубического центра  $33 \pm 3$  нс, в области люминесценции локально-скомпенсированных примесных центров  $23 \pm 3$  нс, в области люминесценции вновь обнаруженного центра  $12 \pm 3$  нс. Таким образом, было уточнено время жизни 5d-4f люминесценции для доминирующих примесных центров ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$ , что является важным для последующих оценок параметров фотодинамических процессов и ожидаемых параметров оптического усиления кристаллов.

На рисунке 18 представлен график зависимости интеграла под кривой кинетики в зависимости от мощности излучения возбуждения. Зависимость является линейной, значит люминесценция является внутрицентровой. А не появляется в результате 2 фотонного поглощения. Следовательно, полоса люминесценции в области 287 нм принадлежит примесному центру церия.

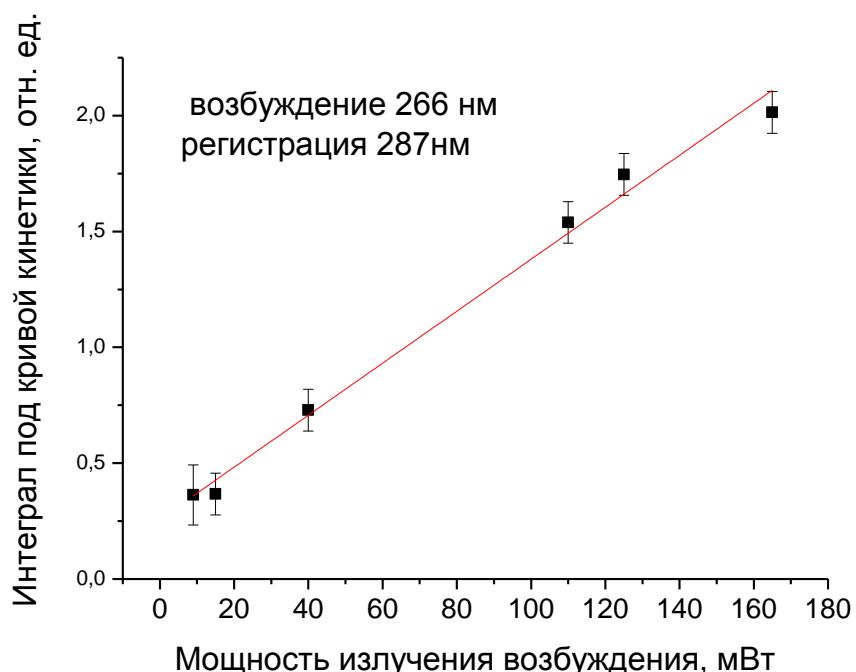


Рис. 18 - Зависимость интеграла под кривой кинетики от мощности излучения возбуждения.

Рассмотрена модель фотодинамических процессов, возникающих в исследованных кристаллах под действием излучения накачки, резонансного  $4f - 5d$  переходам иона  $\text{Ce}^{3+}$ . В результате двухступенчатого поглощения двух квантов накачки ион  $\text{Ce}^{3+}$  может перейти в состояние, локализованное в зоне проводимости. Таким образом, в зоне проводимости появляются свободные электроны, которые впоследствии могут быть захвачены электронными ловушками, в число которых входят: дефекты кристаллической решетки, примесные центры РЗИ (в нашем случае это ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ ). В первом случае образуются центры окраски, которые могут иметь полосы поглощения в области люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Во втором случае произойдет восстановление редкоземельного иона. В условиях интенсивной накачки все эти процессы находятся в динамическом равновесии, причем наибольший вклад будут давать те процессы, которые более эффективны (имеют большую вероятность). Таким образом, дополнительно соактивируя кристалл РЗИ, эффективно захватывающими электроны, можно сместить динамическое равновесие, уменьшив количество образующихся центров окраски.

Следует отметить, что если образование электронных центров окраски связано с ионизацией активаторных ионов, то должно наблюдаться изменение их содержания в кристалле в исходном валентном состоянии. Это может быть про контролировано по спектрам поглощения этих ионов. Однако уменьшения коэффициента поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в условиях накачки УФ излучением отмечено не было. Следовательно примесной ион не находится в четырехвалентном состоянии сколько-нибудь продолжительное время и быстро восстанавливается до исходного трехвалентного состояния. Это означает, что, наряду с появлением электрона в зоне проводимости, происходит появление в валентной зоне дырки, которая в свою очередь тоже может быть захвачена ловушкой. Таким образом, в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,

активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , возможно образование центров окраски как электронного, так и дырочного типов.

#### 6.4. Спектры поглощения центров окраски (ЦО)

Результаты исследования спектральных характеристик центров окраски, возникающих в исследованных кристаллах, подтверждают предложенную модель. В спектрах поглощения образцов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ , предварительно облученных резонансно  $4f\text{-}5d$  переходам  $\text{Ce}^{3+}$ , наблюдается широкая (300 нм-800 нм) полоса поглощения центров окраски, которая перекрывается с полосой люминесценции церия в этих кристаллах (см. Рис. 19).

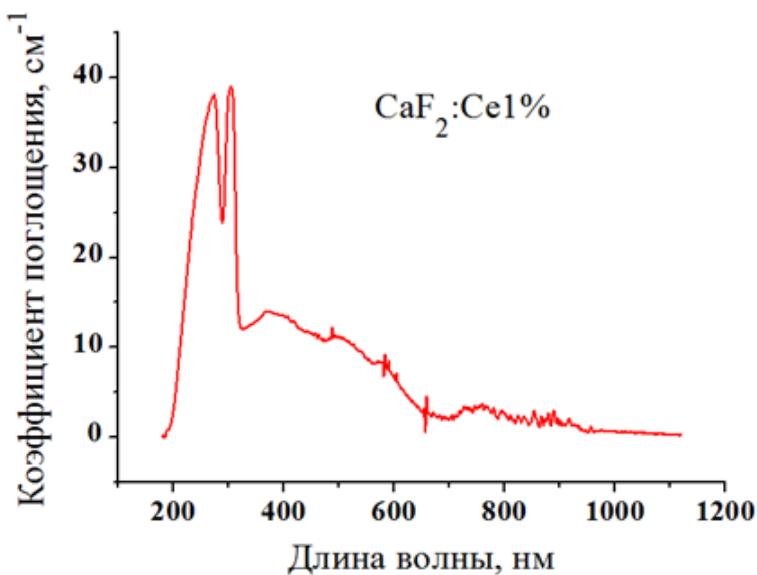


Рис. 19 - Спектр поглощения кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  после экспозиции излучением с  $\lambda = 266\text{нм}$  в течение 30 с

Разупорядоченность исследованных кристаллов приводит к появлению сложных центров, включающих в себя кластеры вакансий и примесных центров. Столь большое значение ширины полосы наведенного поглощения как раз обусловлено широким спектром различных структур центров окраски, которые по данным литературы имеют как электронную, так и дырочную природу. Таким образом, центры окраски препятствуют

получению лазерной генерации, поскольку полоса люминесценции иона  $\text{Ce}^{3+}$  перекрывается с полосой поглощения центров окраски.

Так, в кристаллах, соактивированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ , после их облучения в области 4f-5d полос поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вместо широкой полосы наведенного поглощения центров окраски наблюдается полоса поглощения  $\text{Yb}^{2+}$  с максимумом на 360 нм (см. Рис. 20). Однако, при увеличении содержания  $\text{Lu}^{3+}$ , концентрация  $\text{Yb}^{2+}$  относительно содержания  $\text{Yb}^{3+}$  в необлученном кристалле  $\text{CaF}_2\text{-LuF}_3$  снижается, что является подтверждением более высокой эффективности примесных центров ионов  $\text{Lu}^{3+}$  в качестве ловушек электронов.

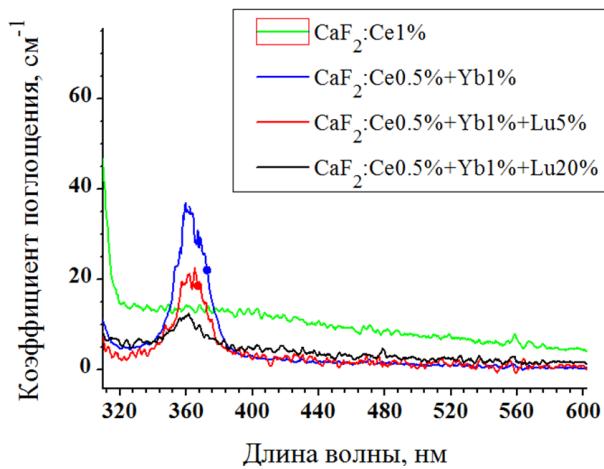


Рис. 20 - Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ , активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  после окрашивания излучением с  $\lambda = 266$  нм

Таким образом, предложен и обоснован механизм кристаллохимического управления оптическими свойствами кристаллов с флюоритоподобной кристаллической решеткой ( $\text{MeF}_2$  а также их твердых растворов), активированных редкоземельными ионами в условиях их УФ облучения в области 4f-5d полос активатора (иона  $\text{Ce}^{3+}$ ). Суть его заключается в соактивации кристаллов ионами, способствующими эффективной рекомбинации свободных носителей заряда из энергетических зон матрицы-основы, исключающими таким образом появление наведенных полос поглощения центров окраски и дополнительных потерь в канале возможной лазерной генерации.

## 6.5. Теплопроводность

Рисунок 21 показывает результаты измерения теплопроводности образцов. По графикам видно что образцы имеют поведение теплопроводности характерное для стёкол, т.е. возрастание теплопроводности с ростом температуры. Низкая теплопроводность и слабость ее температурной зависимости говорят о наличии неоднородностей кристаллической структуры и других центров фононного рассеяния. [29, 30].

Также видно что с увеличением концентрации Lu снижается теплопроводность, что является отрицательной характеристикой для лазерных материалов.

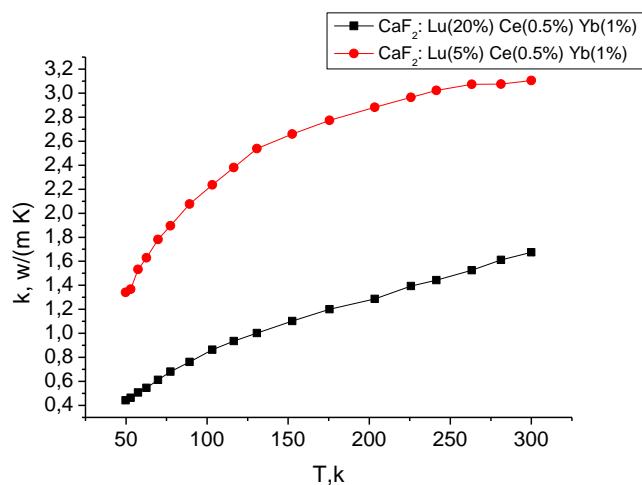


Рис. 21 - Теплопроводность образца  $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}$  соактивированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ .

## 6.6. Температурный коэффициент показателя преломления и коэффициент линейного теплового расширения

На в Таблице 1 представлены результаты измерения температурного коэффициента показателя преломления и коэффициента линейного теплового расширения.

Таблица 1. Экспериментально измеренные значения температурного коэффициента показателя преломления и коэффициента линейного теплового расширения смешанных кристаллов со структурой флюорита

Образцы	n	dn/dt, $10^{-6} * 1/^\circ\text{C}$	$\alpha_t, 10^{-6} * \text{K}^{-1}$
CaF <sub>2</sub> : Ce~1%, Lu~20%	$1.524 \pm 0.015$	$-21,0 \pm 4,1$	$14,4 \pm 4,2$
CaF <sub>2</sub> : Ce~0.25%, Yb~0.1%	$1.452 \pm 0.015$	$-5,4 \pm 1,1$	$3,4 \pm 0,2$
CaF <sub>2</sub> : Ce~1%	$1.470 \pm 0.015$	$-14,4 \pm 1,4$	$10,8 \pm 2,5$
CaF <sub>2</sub> : Ce~0.2%, Yb~0.05%	$1.449 \pm 0.015$	$-15,0 \pm 1,3$	$12,4 \pm 2,3$
CaF <sub>2</sub> без примеси (табличный)	1.4349	$-10,6 \pm 1,1$	$17,8 \pm 3,2$

По данным Таблицы 1 видно, что эти параметры испытывают значительные изменения при легировании решётки редкоземельными ионами. Например, температурный коэффициент показателя преломления уменьшается в 1,5 раза в кристалле легированном Ce и Yb по сравнению с чистым CaF<sub>2</sub>. Известно, что легирование CaF<sub>2</sub> редкоземельными ионами на уровень выше 0,1 ат % обеспечивает значительную вероятность образования примесных кластеров.

## 7. Заключение

В результате настоящей работы были выращены серии кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  с переменным содержанием компонента твердой смеси  $\text{LuF}_3$  и соактиватора  $\text{Yb}^{3+}$ . Образцы были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера.

Исследованы фазовый состав и распределение примеси в смешанных кристаллах состава  $\text{CaF}_2\text{-}\text{LuF}_3\text{-}\text{CeF}_3\text{-}\text{YbF}_3$  методами рентгеновской дифракции и рентгено-флуоресцентного анализа. Показано что с добавлением примеси сохраняется структура флюорита. При этом уменьшается градиент распределения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вдоль були кристалла.

Была собрана схема, основанная на интерферометрах Жамена и Майкельсона, для измерения температурного коэффициента показателя преломления и коэффициента линейного теплового расширения. Также была измерена теплопроводность. Показано что с добавлением примеси уменьшается теплопроводность кристаллов. Образцы имеют поведение теплопроводности характерное для стёкол, т.е. возрастание теплопроводности с ростом температуры

Зарегистрированы спектры поглощения и люминесценции образцов  $\text{CaF}_2\text{-}\text{LuF}_3\text{:}\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ . Показано, что при добавлении в кристалл  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  уменьшается вероятность образования центров окраски, однако при этом образуется  $\text{Yb}^{2+}$ . Дополнительная соактивация ионами  $\text{Lu}^{3+}$  уменьшает вероятность образования ионов  $\text{Yb}^{2+}$ .

## Благодарности

Низамутдинову Алексею Сергеевичу: за постановку целей и задач, а также обучение и поддержку в проведении экспериментов.

Марисову Михаилу Александровичу: за выращенные образцы и обучение обработки кристаллов.

Семашко Вадиму Владимирову: за помошь в понимании полученных экспериментальных данных.

Гориевой Виктории за проведение экспериментов РФА.

Попову Павлу Аркадиевичу за предоставленные данные по теплопроводности.

Сафиуллину Р.А. за результаты экспериментов рентгеновской дифрактометрии.