

Оглавление

1. Введение	3
2. Структура, химические и спектроскопические свойства кристаллов.....	4
3. Особенности и сложности выращивания кристаллов.....	9
4. Метод выращивания кристаллов Бриджмена	13
5. Техника, используемая для роста кристалла	18
5.1. Камера УВК и материалы узлов камеры.....	18
5.2. Конструкция тиглей и нагревательного элемента	20
5.3. Требования к системе охлаждения УВК.....	22
5.4. Требования к системе управления ростовой печью	22
5.5. Описание опытной установки по выращиванию кристаллов	24
6. Техника эксперимента.....	28
7. Результаты эксперимента.....	31
7.1. Результаты роста образцов	31
7.2. Данные дифрактометрии	31
7.3. Спектры поглощения	37
7.4. Спектральное распределение кинетик затухания люминесценции ионов Ce^{3+}	38
7.5. Спектры люминесценции	40
8. Заключение	43
Список литературы	Ошибка! Закладка не определена.

1. Введение

Фторидные кристаллы со структурой кольквириита, например, LiCaAlF_6 , активированные различными ионами (Cr^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+}) являются эффективными активными средами твердотельных лазеров [1,2]. Преимущества этих соединений – невысокая температура плавления (около 850°C) и широкая запрещенная зона (около 11 эВ). Значительное неоднородное колебательное уширение рабочих лазерных переходов этих ионов обуславливает широкую полосу перестройки лазерной генерации, а также возможность генерации импульсов ультракороткой длительности [3].

Основным недостатком данных соединений является низкая изоморфная емкость кристаллической решетки по отношению к редкоземельным ионам (Ce, Pr), что обуславливает низкую концентрацию примеси, либо высокое количество дефектов при попытках получить высококонцентрированные образцы [4]. При этом известно, что варьируя химический состав соединения, а именно набор катионов кристаллической решетки, можно добиться повышения оптического качества кристалла за счет повышения изоморфной емкости твердого раствора, либо за счет повышения фотохимической стабильности [5,6].

Ранее в Казанском государственном университете, на примере LiYLuF_6 , было установлено улучшение качества кристаллов при переходе к смешанной структуре. [7]

Целью настоящей работы является рост кристаллов со структурой кольквириита состава LiMeAlF_6 (Me=Ca, Sr), в том числе их твердых растворов, методом Бриджмена, а также исследование их фазового состава и спектрально-кинетических характеристик ионов Ce^{3+} в них методами оптической спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

2. Структура, химические и спектроскопические свойства кристаллов

Среди известных кристаллов наибольшей шириной запрещенной зоны ($\sim 100.000 \text{ см}^{-1}$) обладает кристалл кольквирита LiCaAlF_6 (LiCAF). Именно по этой причине он оказывается весьма привлекательным с точки зрения получения УФ и ВУФ лазерного излучения на межконфигурационных переходах редкоземельных ионов, например, Ce^{3+} [2]. Кристаллы кольквирита LiCAF принадлежат к гомологическому ряду $\text{LiMe}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{F}_6$, где $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}$ и $\text{Me}^{3+} = \text{Al}$ и обладают одноименной структурой [8]. Из проведенных ранее исследований [8] известно, что катионы матрицы кристаллов LiCAF находятся в слегка искаженном октаэдрическом окружении фторов, точечная группа симметрии $R31c (D^2_{3d})$.

Ионы активаторы Ce^{3+} , в соответствии с правилом Гольдшмидта, должны заместить в решетке ионы Ca^{2+} , который имеет ионный радиус, аналогичный Ce^{3+} (1\AA и $1,03\text{\AA}$ соответственно) [7]. Тем не менее, крайне сложно увеличить концентрацию Ce^{3+} в LiCAF из-за разницы валентностей ионов Ce^{3+} и Ca^{2+} , что требует компенсации заряда и обуславливает образование дефектов в ближайшем окружении. Исследования методами оптической, лазерной и ЭПР спектроскопии [9] установили наличие трех оптически неэквивалентных типов примесных центров для ионов Ce^{3+} в решетке кольквирита, каждый из которых дает вклад в спектроскопические характеристики кристаллов Ce:LiCAF. Первый – позиция ионов Ca^{2+} с нелокальной компенсацией заряда, второй – позиция Ca^{2+} с вакансией Li^+ в ближайшем окружении. Кроме того, предположительно ионы Ce^{3+} могут замещать ионы Al^{3+} благодаря изовалентности позиции, образуя третий тип центра. В итоге коэффициент распределения ионов Ce^{3+} оказывается крайне низким [3,10]. Но известно, что изменение химического состава соединений, а именно набора катионов кристаллической решетки, позволяет улучшить

оптическое качество образцов за счет увеличения изоморфной емкости твердого раствора [11].

Ионы Ce^{3+} , благодаря одному валентному электрону на 4f-орбитали, имеют простую схему энергетических состояний [12]. Основное состояние расщеплено спин-орбитальным взаимодействием на два состояния 4f-конфигурации ($^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$, величина расщепления 2250 см^{-1}). Ближайшее возбужденное состояние отделено от основного значительным энергетическим зазором (от $20\,000$ до $40\,000 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от матрицы) и принадлежит 5d-конфигурации. Однако из-за наличия многоцентровости картина спектроскопических характеристик кристаллов Ce:LICAF и Ce:LISAF оказывается сложной.

На рисунке 2.1 представлен спектр поглощения кристалла $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ [13].

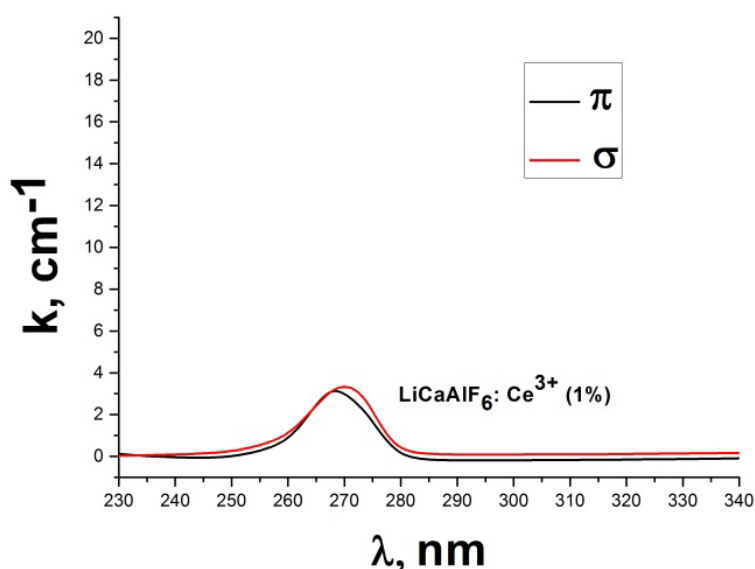


Рис. 2.1 – Спектр поглощения кристалла $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$, соответствующий 4f-5d переходам ионов Ce^{3+} [14].

Широкая полоса поглощения с максимумом в области 270 нм является суперпозицией полос поглощения трех типов примесных центров ионов Ce^{3+} . Величина коэффициента поглощения $3,5 \text{ см}^{-1}$ соответствует весьма малой концентрации ионов Ce^{3+} в этом кристалле, порядка 10^{17} см^{-3} . В работе [15] исследованы спектры поглощения ионов Ce^{3+} в ряду твердых растворов

кольквириита $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$, и показано, что для кристалла LiSrAlF_6 коэффициент вхождения ионов Ce^{3+} оказывается вдвое выше, по сравнению с LiCaAlF_6 , а также обнаружены оптимумы концентраций для составов $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,8}\text{AlF}_6$. Однако кристаллы, исследованные в этой работе, выращены методом Чохральского, что предполагает низкий коэффициент вхождения по сравнению с методом Бриджмена.

Представленный в работе [16] спектр люминесценции кристаллов $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$, имеющий два максимума в областях 290 нм и 315 нм также является сверткой трех спектров, соответствующих излучению трех типов центров. На рисунке 2.2 представлено разложение этого распределения интенсивности на три спектра, каждый из которых имеет два максимума, соответствующие переходам ионов Ce^{3+} с 5d на два состояния 4f-конфигурации. В работе [16] это разложение удалось построить благодаря экспериментам по сбросу населенности 5d-состояния в условиях облучения резонансным лазерным излучением и выжиганию спектров из общей кривой.

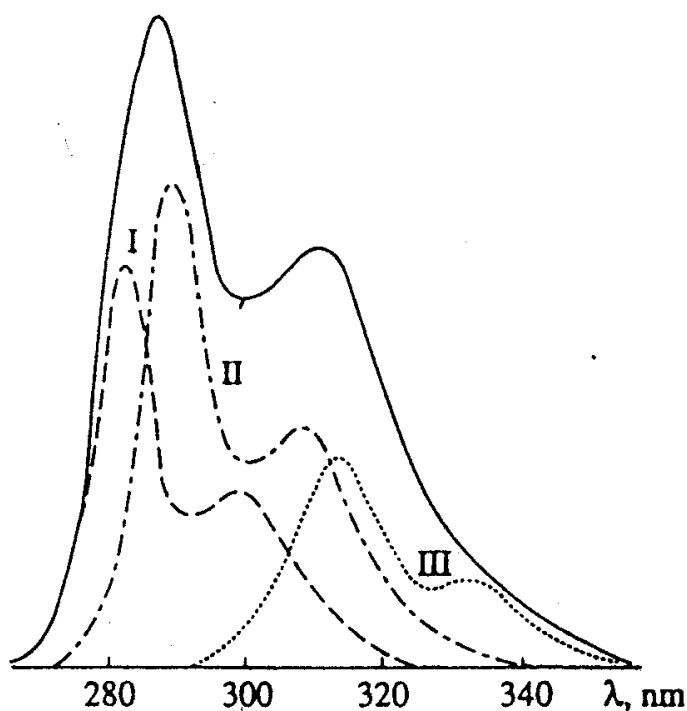


Рис. 2.2 –Спектр люминесценции ионов Ce^{3+} в кристалле LiCaAlF_6 с разложением по трем оптически неэквивалентным центрам ионов Ce^{3+} [16].

Итак, в соответствии с предложенными в работах [9,16] интерпретацией спектра люминесценции ионов Ce^{3+} в кристалле LiCaAlF_6 предполагается наличие следующих типов центров:

- 1) позиция ионов Ca^{2+} с нелокальной компенсацией заряда, максимумы люминесценции в областях 280 и 300 нм,
- 2) второй – позиция Ca^{2+} с вакансией Li^+ в ближайшем окружении, максимумы люминесценции в областях 287 и 310 нм,
- 3) Позиция Al^{3+} , максимумы люминесценции в областях 315 и 3332 нм.

В спектрах фотолюминесценции ряда твердых растворов $\text{Ce}:\text{Li}(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlF}_6$ при возбуждении 270нм, все кристаллы показали максимумы интенсивности при 284 и 308нм [17].

После открытия стабильной лазерной генерации в ультрафиолетовой области спектра на кристалле $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ [3] данная активная среда была исследована в различных применениях [11,18-23], после чего были выявлены преимущества, характерные для активной среды твердотельного лазера и межконфигурационных переходов. В сочетании с соответствующим источником накачки была продемонстрирована перестраиваемая в диапазоне длин волн 281-316 нм лазерная генерация с частотой повторения импульсов 1кГц и энергией импульса 1мДж на длине волны 290нм. Высокая вероятность межконфигурационных переходов обуславливает низкий порог лазерной генерации. Таким образом, в работе [20] была достигнута перестраиваемая генерация с КПД=24% при накачке с помощью лазера $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ с энергией в импульсе 2 мкДж на 266 нм. Также в группе профессора Котса были достигнуты интересные результаты в области коротких импульсов. Была продемонстрирована лазерная генерация с длительностью импульсов 22 псв УФ области спектра [21].

В работе [20] демонстрируется компактный низкопороговый лазер на активной среде $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$. В качестве источника накачивающего излучения авторы использовали 4-ю гармонику лазера на активной среде

Nd:YVO₄ с диодной накачкой. Длительность импульса накачки на длине волны 266нм составляла 550пс с частотой следования импульсов 1кГц. Фокусируя излучение накачки в пятно радиусом 13мкм, авторы добились в неселективном резонаторе пороговых значений энергии накачки в 200нДж и дифференциальный КПД 31% при длительности импульса генерации 1,7нс.

Также, работая с селективным резонатором, где в качестве диспергирующего элемента использовалась призма из плавленого кварца, авторы получили перестройку длины волны лазерного излучения во всем диапазоне спектра усиления кристалла LiCaAlF₆:Ce³⁺ при энергии накачки 2мкДж [20].

Кристалл LiCaAlF₆ активированный ионами Ce³⁺ использовался в качестве активного элемента генератора и усилителя в работе [3]. Резонатор был образован двумя плоскими зеркалами, коэффициент отражения выходного зеркала составлял 30%, длина резонатора 15мм. Кристаллы генератора и усилителя длиной 10 мм накачивались излучением 4-й гармоники лазера на иттрий-алюминиевом гранате на длине волны 266нм с длительностью импульса 10нс и частотой следования импульсов 2 Гц, плотность излучения накачки для активного элемента генератора составляла 1 Дж/см² и 5 Дж/см² для усилителя. Используя переходные процессы в низкодобротном резонаторе с малым временем жизни фотонов, авторы получили на выходе из резонатора импульс длительностью 1нс с энергией 1мДж на длине волны 289нм, после двух проходного усилителя энергия импульса возросла до 14мДж [3].

3. Особенности и сложности выращивания кристаллов

Различные причины ограничений промышленного применения лазерных кристаллов структуры кольквириита [10]:

1. Растрескивание кристалла может произойти во время роста или во время лазерного воздействия, так как у образцов низкая теплопроводность, а также имеется высокая анизотропия и большие уширение.
2. Давление насыщенных паров компонентов LiF, AlF₃ в точке плавления очень высоко. Соответственно, может происходить инконгруэнтное испарение, что способно сдвинуть состав расплава или привести к образованию рассеивающих центров, что очень ухудшает качество кристалла.
3. Все фториды чувствительны к гидролизу, что нередко приводит к наличию воды в шихте исходных материалах.

Комплексные фторидные монокристаллы со структурой кольквириита имеют много преимуществ в использовании как оптических материалов, из-за их уникальных свойств, а именно большая ширина запрещенной зоны. Однако детальные характеристики сложных соединений фторидных монокристаллов до сих пор хорошо не изучены, так как рост этих кристаллов крайне непростой. Для роста этих кристаллов, используется процесс фторирования с использованием различных газов, таких как HF (обычно используется для того, чтобы очистить шихту от H₂O). Снижение концентрации F-центра может быть достигнуто путем понижения концентрации вакантных мест фтора, который в нелегированном кристалле определяется внутренними параметрами, такими как энергия, необходимая для удаления иона фтора из обычного положения на поверхности кристалла и, кроме того, отклонением химического состава кристалла от стехиометрии. Простой подход кулоновского равновесия основан на увеличении

положительного заряда в кристалле, например, путем легирования замещенных ионов, имеющих более высокую положительную валентность, которые будут препятствовать или, по крайней мере, уменьшать, образование вакансий фтора в процессе роста. Важным требованием является то, что такое допирование не должно создавать ловушечные уровни запрещенной зоны кристалла. С помощью LiCAF появляется множество возможностей, благодаря трем доступным катионным положениям. Легирование двухвалентных ионов Li^+ считается наиболее подходящим. Для того чтобы ограничить оккупацию положения Ca_{21} двухвалентными примесями, необходимо выбрать ион с размером, подобным Li. Наиболее стабильными двухвалентными ионами являются группы редкоземельных ионов. [24]

При кристаллизации важно учитывать процессы, влияющие на состав расплава:

1. Термическая диссоциация - химическая реакция обратимого разложения вещества, вызываемая его нагревом. При этом из одного вещества образуется одно или несколько более простых химических соединений.
2. Испарение - процесс фазового перехода вещества из жидкого состояния в парообразное или газообразное, происходящий на поверхности вещества. Процесс испарения является обратным процессу конденсации. При испарении с поверхности жидкости или твёрдого тела вылетают частицы (молекулы, атомы), при этом их кинетическая энергия должна быть достаточна для совершения работы, необходимой для преодоления сил притяжения со стороны других молекул жидкости.
3. Взаимодействие расплава с окружающей средой.
4. Процессы на фронте кристаллизации - важным частным случаем затвердевания ПЖ является рост монокристалла (часто называемого просто кристаллом), когда расплав затвердевает от одного единственного зародыша, а жидкая и твёрдая фазы разделены односвязной поверхностью — границей раздела фаз (ГРФ). Когда кристаллический зародыш вводят в расплав

искусственно, его называют затравкой. При росте монокристалла ГРФ движется направленно; отсюда и термин «направленная кристаллизация». В зависимости от того, нагревают вещество или охлаждают, ГРФ может двигаться в сторону кристалла или в сторону расплава. В последнем случае ГРФ называют фронтом кристаллизации (ФК). От структуры ФК в значительной степени зависит качество выращиваемого кристалла. Экспериментально установлено, что качество кристалла резко ухудшается, когда первоначально гладкий ФК приобретает ячеистую структуру. Скорость перемещения ГРФ в сторону расплава называется скоростью кристаллизации. Скорость кристаллизации является важной характеристикой кристаллического роста. Ее величиной можно управлять в широких пределах и с большой точностью, влияя тем самым на структуру ФК. На практике направленную кристаллизацию осуществляют в так называемых ростовых печах. Ростовая печь имеет, как минимум, две характерные зоны: зону нагрева, где исходную заготовку (или шихту в тигле) частично или полностью расплавляют, и зону охлаждения, куда кристалл что называется «вытягивают». При этом в системе кристалл-расплав создаётся необходимое для направленной кристаллизации градиентное температурное поле. Градиент температуры в области ГРФ также является важным параметров направленной кристаллизации. Его величиной, хотя и в меньшей степени по сравнению со скоростью кристаллизации, можно управлять, оказывая влияние на конечный результат — качество кристалла.

5. Процессы теплопереноса в кристалле и расплаве;
6. Процессы массопереноса.

Особую роль в успешном использовании фторидов играет химическая чистота кристаллических образцов: удаление следов кислорода и гидроксильных групп в кристаллах, сопутствующих понижению количества примеси редкоземельных ионов и ионов группы железа. Кроме того, производительность твердотельного лазера кристаллического материала

сильно зависит от его оптического качества и количества дефектов кристаллической структуры, которая, в свою очередь зависит от роста кристаллов и последующей механической обработки. В частности, одной из основных проблем, возникающих при эксплуатации материалов при интенсивном УФ-излучении является ухудшение оптических свойств.

Исследуемые соединения накладывают определенные условия на процесс роста кристаллов. Так как состав является многокомпонентным, то необходимо выполнить тщательное перемешивание порошка перед тем, как поместить его в тигель. В процессе роста градиент температуры должен быть подобран так, чтобы при переходе к холодной зоне кристалл затравлялся от уже выращенного, а не от случайных центров кристаллизации, таким образом, зона роста должна быть тонкой. Хороший градиентом температуры можно считать 50°C на 1 см. Сложностью выращивания является то, что алюминий является летучим веществом. Поэтому нельзя допускать перегрев, так как в компоненты входит фторид алюминия, который в свою очередь является соединением с высоким давлением насыщенных паров. При атмосферном давлении он не существует в жидком состоянии, соответственно перегрев приведет к его возгонке и к обеднению расплава этим компонентом. Также при установке температуры, берем значение с избытком (примерно 20°C), чтобы гарантировать плавление вещества.

Описанным особенностям удовлетворяет метод роста кристаллов Бриджмена, позволяющий выполнить рост в тиглях закрытого типа.

4. Метод выращивания кристаллов Бриджмена

Метод Бриджмена, или метод направленной кристаллизации, заключается в том, что через печь, имеющую неравномерное распределение температуры по длине, протягивается ампула с материалом (возможна неподвижная ампула и движущаяся печь) [25,26]. Ампула имеет заостренный конец для исключения образования большого числа зародышей. Кристаллизация этим методом может осуществляться в двух режимах в контейнере: либо при перемещении контейнера с веществом через зону расплавления, либо при плавном снижении температуры в условиях постоянного градиента температурного поля. Эти режимы реализованы в двух вариантах: кристаллизации в вертикальном и горизонтальном направлениях. При вертикальном перемещении контейнера монокристаллы могут вырасти при спонтанном зарождении или на затравку. В случае спонтанного зарождения дну контейнера придают коническую форму. Тигель с расплавом перемещается в печи из высокотемпературной области в низкотемпературную. В результате этого на дне конусообразного тигля начинается кристаллизация, и благодаря геометрическому отбору вырастает один монокристалл, имеющий форму сосуда. Это не позволяет использовать метод Стокбаргера для кристаллизации веществ, расширяющихся при затвердении (Ge, Si и т.д.). Метод прост и экономичен. В полупроводниковой микроэлектронике для получения монокристаллического материала широко применяется метод Бриджмена. Развитие современных технологий предъявляет все более высокие требования к качеству монокристаллов. Управляя течениями в расплаве, можно существенно влиять на качество получаемого материала. Одним из наиболее перспективных способов управления процессом кристаллизации является вибрационное воздействие.

В последние десятилетия проводится большое количество экспериментов по выращиванию кристаллов методом Бриджмена в условиях

микрогравитации. На начальном этапе целью таких исследований было получение материалов со значительно улучшенными свойствами. В настоящее время микрогравитация стала средством, позволяющим более глубоко изучать фундаментальные процессы, сопровождающие рост монокристалла. Приобретенные знания помогают повысить качество кристаллов, создаваемых в земных условиях.

В ходе экспериментов с использованием метода Бриджмена, проведенных в космосе в 70-х годах 20-го века, было обнаружено, что по мере роста может наблюдаться отделение кристалла от стенки ампулы. При этом уменьшаются механические напряжения вблизи стенки ампулы, что положительно влияет на качество монокристалла. Установлено, что кристалл может расти без контакта со стенкой, даже если изначально расплав находился в закрытом контейнере и соприкасался со стенкой.

Получение монокристаллов с параметрами, необходимыми для практического применения, является трудной научно-технической задачей. К настоящему времени использование метода Бриджмена, реализуемого в многозонных термических установках, показывает хорошие результаты для многих технически сложных веществ. Одним из основных требований, выдвигаемых технологическим процессом выращивания кристаллов к термическому оборудованию, является стабильность поддержания температурного поля в рабочем объеме установки. Процессы, протекающие во время роста кристалла (перемещение ростового контейнера (ампулы) с рабочим веществом, изменение теплофизических свойств рабочего вещества при переходе из жидкого состояния в твердое, выделение скрытой теплоты кристаллизации и др.), приводят к изменениям температурного поля в рабочем объеме. Изменения температурного поля вызывают отклонения осевой скорости роста кристалла от номинальной скорости перемещения ростового контейнера, которые могут негативно повлиять на совершенство растущего кристалла.

Как экспериментальные, так и численные исследования показывают, что в процессе выращивания методом Бриджмена большое влияние на качество, выращиваемого кристалла оказывают возникающие конвективные течения, следовательно, управляя им, можно управлять тепломассопереносом в расплаве, а значит качеством выращенного кристалла [18].

Течения в расплаве могут, как улучшать, так и ухудшать однородность распределения примеси в выращиваемом кристалле. С одной стороны, течения, способствуя перемешиванию примеси в расплаве, они повышают однородность ее распределения. С другой стороны, течения в расплаве переносят примесь и способны нарушить однородность распределения примеси в выращиваемых кристаллах, создавая участки в которых имеется локальный избыток либо недостаток примеси. В этом смысле течения вредны и их нужно эффективно подавлять. Особенно вредны колебательные течения в расплаве, так как при таком течении примесь перераспределяется непредсказуемым образом.

С целью подавления течений следует использовать нагреватели (печи), которые создают устойчивую температурную стратификацию в расплаве. В земных условиях такой устойчивой стратификацией является постоянный вертикальный градиент температуры, направленный вверх. На практике существуют факторы, которые нарушают профиль температуры, создаваемый нагревателем. К таким факторам можно отнести, например, наличие ампулы (контейнера, заполненного выращиваемым материалом). Адекватный учет наличия теплообмена между материалом и ампулой конечной толщины, изготовленной из типичных материалов, используемых для метода Бриджмена, показал, что осевой градиент температуры, как правило, снижается, а радиальный может, как снижаться, так и повышаться. В системе создается устойчивый, вертикальный градиент температуры, при котором конвективные течения не должны возникать. Однако, из-за разницы теплопроводностей твердой и жидкой фаз, движения нагревателя, выделения тепла при фазовом превращении возникает радиальный градиент

температуры, который ведет к появлению течений. Следовательно, при корректном моделировании процесса роста кристаллов необходимо принимать во внимание и конвективный тепломассоперенос, и наличие ампулы.

Однако, возможна оптимизация дизайна печи и ампулы, позволяющая снизить осевую и радиальную сегрегации. Это является основной целью всех исследований, которых к настоящему моменту существует очень много. В указанных работах большое внимание уделено тому, как течение влияет на распределение примеси в расплаве и, следовательно, в кристалле, и как хорошо продуманная конфигурация экспериментальной либо модельной установки, ведущая к модификации течения, может повлиять на распределение примеси в выращенном кристалле.

Экспериментальные установки по выращиванию кристаллов вертикальным методом Бриджмена со временем сильно изменились под воздействием рекомендаций по оптимизации тепломассопереноса, сделанных на основе теоретических исследований.

Для метода Бриджмена-Стокбаргера используется несколько вариантов усовершенствованных нагревателей. Одна из этих печей представляет собой две трубки, которые формируют горячую и холодную изотермические зоны. Между ними находится адиабатическая зона. В другом варианте печи используется нагреватель, создающий однородный вертикальный градиент температуры вдоль всей длины ампулы. Для печи с адиабатической зоной течение в расплаве при выращивании кристаллов методом Бриджмена имеет форму двух вихрей, расположенных один над другим. Вихрь, расположенный вблизи поверхности раздела кристалл/расплав, конвективным образом переносит примесь вверх вдоль оси ампулы, он обусловлен разницей теплопроводностей кристалла, расплава и ампулы. В верхнем вихре жидкость движется против часовой стрелки (расплав движется вверх вдоль стенки ампулы), этот вихрь вызван радиальным градиентом температуры, возникшим из-за наличия перехода между

адиабатической и горячей зонами печи. В случае градиентной печи (с линейным по всей длине ампулы градиентом температуры), формируется лишь один вихрь, обусловленный радиальным градиентом температуры, возникающим около искривляющегося фронта.

Использование данного метода для выращивания кристаллов одного и того же химического состава позволит установить влияние условий роста и химического состава на оптическое качество, свойства и оптические характеристики кристаллических материалов.

5. Техника, используемая для роста кристалла

5.1. Камера УВК и материалы узлов камеры

Поскольку выращивание фторидных кристаллов осуществляется в агрессивной среде газообразного фтора, необходимо, чтобы внутренние элементы ростовой камеры были выполнены из материалов стойких к газообразному фтору.

Как показала практика, для изготовления внутренних элементов ростовой камеры при выращивании фторидных кристаллов вполне подходит материал – графит. Это обусловлено относительной простотой его обработки, широким диапазоном рабочих температур (вплоть до 3000°С), относительной дешевизной. При условии вакуумирования или заполнения ростовой камеры инертным газом графит является оптимальным материалом элементов нагревателя. Именно графит использовался для изготовления нагревателя, экранов и тигля.

УВК представляет собой вакуумируемую камеру из нержавеющей стали, состоящую из горизонтально расположенного цилиндра, закрываемого с двух сторон крышками с вакуумными уплотнениями. Стенки цилиндра, а также стенки крышек имеют полости со штуцерами для протока охлаждающей воды. Эскиз камеры роста приведен на рис. 2.1.

В нижней части камеры выполнен узел монтажа нагревательного элемента. С нижней части в камеру введены медные тоководы, к которым прикреплены специальные площадки для крепления нагревателя. Эскиз тоководов приведен на рис. 2.2.

Тоководы изготовлены из меди таким образом, чтобы через них могла проходить охлаждающая жидкость. Охлаждаемые площадки тоководов принимают участие в формировании температурного градиента и зоны роста ростовой установки.

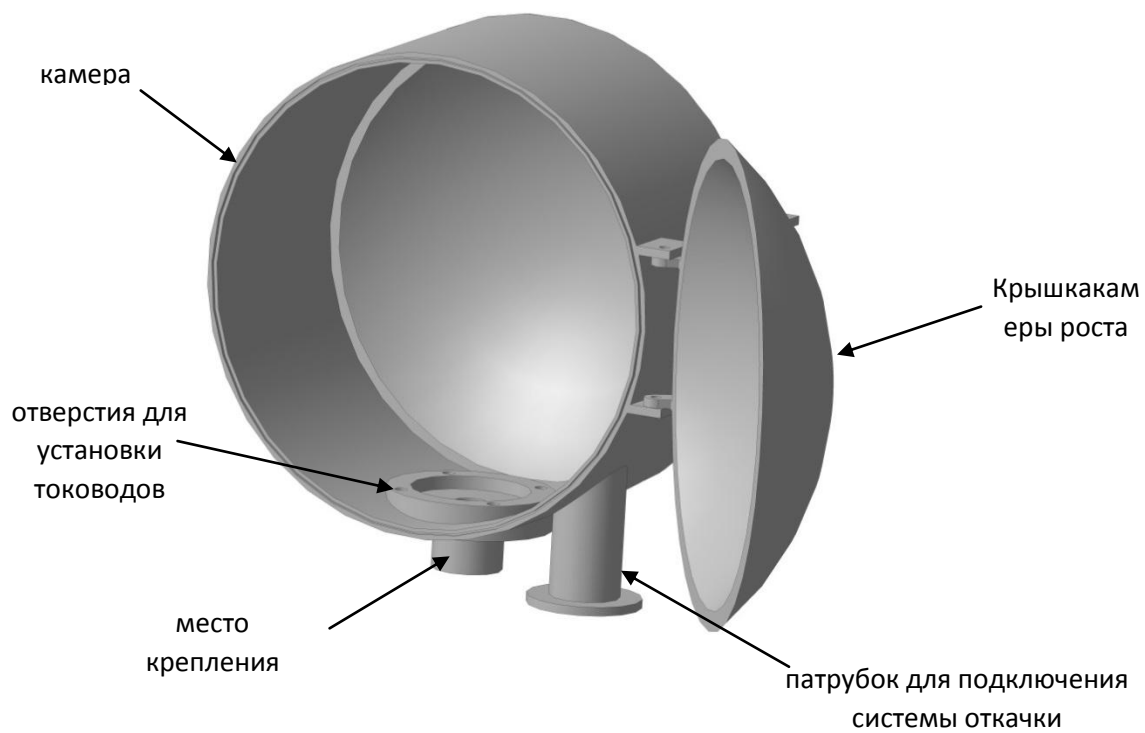


Рисунок 2.1 - Камера ростовой установки УВК

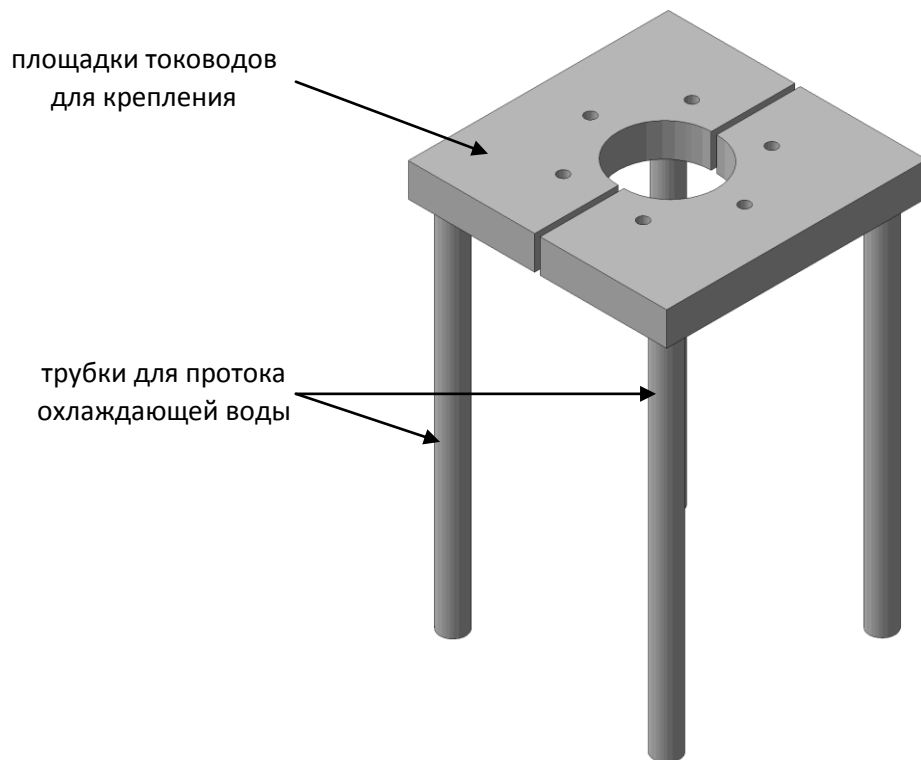


Рисунок 2.2 - Медные тоководы

Также снизу в камеру введен шток, предназначенный для перемещения тигля, в котором выращивается кристалл. Шток также имеет полости для прокачки через него охлаждающей воды. На шток устанавливается графитовый тигель.

5.2. Конструкция тиглей и нагревательного элемента

Одним из главных элементов ростовой установки является нагревательный элемент (далее - нагреватель). Его конструкция в основном и определяет температурный градиент в области роста.

Он работает в наиболее тяжелых температурных условиях и в наибольшей степени подвержен физико-химическому воздействию со стороны расплава кристалла, компонентов шихты и газовой среды, заполняющей объем ростовой камеры. Именно поэтому выбор материала, из которого он должен изготавливаться, и сама конструкция нагревателя являются наиболее критичными.

Конструкция нагревательного устройства ростовой установки определяется следующим. Во-первых, габариты нагревательного элемента задаются размером и количеством кристаллов, которые планируется выращивать. Во-вторых, конструкция нагревательного элемента должна позволять вакуумирование объема внутри нагревательного элемента и его заполнение буферным (защитным) газом, а также обеспечивать легкость очистки полостей от продуктов химических реакций, протекающих в ростовой камере и выемки кристалла. В-третьих, нагревательный элемент должен обладать собственной электропроводностью для того, чтобы его можно было нагревать либо полем высокой частоты, либо непосредственно пропуская через него электрический ток.

В УВК применяется графитовый резистивный нагреватель, разогрев которого происходит за счет протекания через него переменного электрического тока, что соответствует мировой практике.

В нашем случае нагревательным элементом служит графитовая труба, с несколькими продольными шлицами. Труба делится шлицами таким образом, что возникает два параллельных сопротивления. При этом общее сопротивление нагревателя, за счет изменения поперечного сечения стенок трубы и ширины разрезов, можно изменять в больших пределах, чем в конструкции с одним шлицом. Это позволяет обеспечить лучшее согласование входного сопротивления нагревателя с выходным сопротивлением источника питания и тем самым увеличить КПД установки по выращиванию кристаллов.

Шток с тиглем также принимают участие в формировании температурного градиента и зоны роста ростовой установки. Толщина стенки тигля должна быть минимальной, чтобы как можно меньше исказить температурное поле, создаваемое нагревателем. В то же время толщина стенки должна быть такой, чтобы конструкция тигля была достаточно прочной. Как показала практика, толщина стенок тигля должна иметь величину порядка 2-3 мм.

Одним из условий выращивания качественных кристаллов является $G_{\text{вертик}} > G_{\text{рад}}$, где $G_{\text{вертик}}$ – значение вертикального температурного градиента, $G_{\text{рад}}$ – значение радиального температурного градиента. Для выполнения этого условия в ножку тигля вкручивается медный болт, который соприкасается с охлаждаемым штоком. Поскольку теплопроводность меди больше теплопроводности графита обеспечивается более эффективный отток тепла с нижней части тигля.

Эскиз тигля приведен на рис. 2.3.

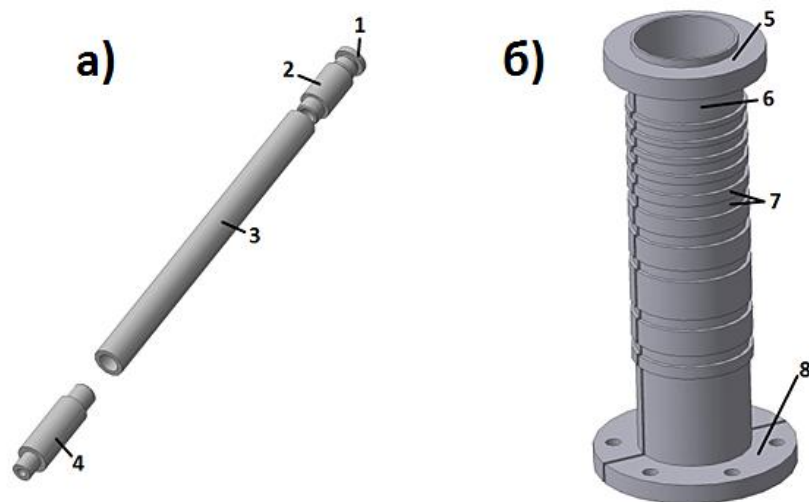


Рисунок 2.3 - Тигель (а) и нагреватель (б) ростовой установки. а) Тигель состоит из: 1) крышка, 2) контейнер для загрузки тефлона, 3) контейнер для загрузки шихты, 4) ножка. б) конструкция резистивного нагревателя: 5) площадка для экрана, 6) нагреватель, 7) стенка с переменной толщиной для обеспечения необходимого температурного поля, 8) площадка контакта с тоководом.

5.3. Требования к системе охлаждения УВК

Система охлаждения УВК должна обеспечивать работу установки, не допуская ее перегрев, с высокой стабильностью температуры и давления в камере роста, а также воспроизводимость условий выращивания. Система охлаждения предполагается замкнутого типа. Для этого предполагается использовать промышленная охладительная установка хладопроизводительностью до 5 кВт. В охладительной установке должно быть предусмотрено три охлаждаемых контура для подключения тоководов, штока и остальных охлаждаемых частей УВК. Причем должна быть предусмотрена возможность раздельного регулирования температуры в каждом из этих контуров.

5.4. Требования к системе управления ростовой печью

Процесс выращивания фторидных кристаллов на УВК обеспечивается при выполнении следующих действий:

1. Определение состава шихты, взвешивание компонентов шихты, их перемешивание и загрузка в графитовый тигель;

2. Установка тигля с шихтой в ростовую камеру на заданный уровень, закрытие камеры роста;

3. Вакуумирование камеры роста до давления $\sim 10^{-3}$ мм. рт. ст.;

4. Напуск в камеру роста инертного газа (Ar) и газа CF_4 ;

5. Разогрев нагревателя до заданной температуры путем увеличения подаваемой мощности с заданной скоростью;

6. Перемещение тигля с расплавом через зону роста с определенным температурным градиентом с заданной скоростью перемещения, в результате чего и происходит кристаллизация расплава;

7. Уменьшение подаваемой мощности на нагреватель (охлаждение до комнатной температуры) с заданной скоростью.

Разрабатываемая система управления ростовой печью (далее - СУРП) должна обеспечивать автоматическое выполнение действий 5, 6, 7. Для этого СУРП необходимо:

– осуществлять измерение температуры нагревателя в заданной точке и мощности подаваемой на нагреватель;

– осуществлять управление подаваемой мощностью на нагреватель с целью обеспечения стабильности его температуры на основе ПИД регулятора, используя измеренные значения температуры нагревателя и мощности, подаваемой на нагреватель;

– осуществлять управление двигателями перемещения и вращения штока.

Для обеспечения стабильности температуры нагревателя необходимо контролировать подаваемую мощность на нагреватель и температуру области нагревателя, около которой располагается измерительная термопара.

5.5. Описание опытной установки по выращиванию кристаллов

УВК состоит из трех основных систем: вакуумирования, энергоснабжения, охлаждения.

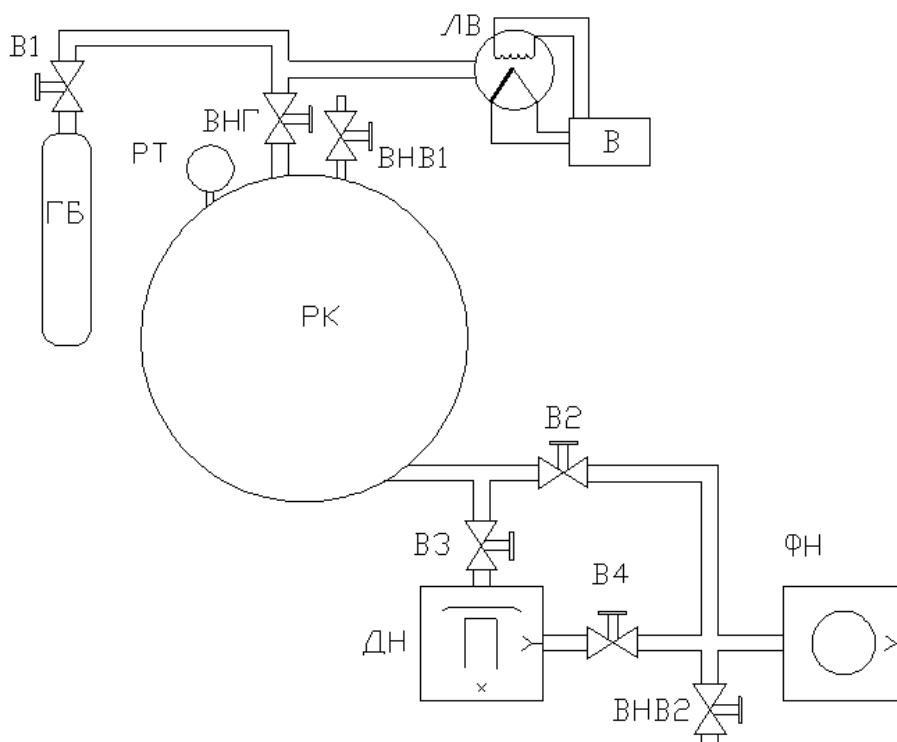


Рисунок 2.4 - Принципиальная схема системы вакуумирования. ГБ - баллон с газом; V1 - вентиль, открывающий баллон с газом; PT - манометр; ВНВ1, ВНВ2 - вентили напуска воздуха; ВНГ - вентиль напуска газа; ПК - ростовая камера; ЛВ - вакуумная лампа; В - вакуумметр; ДН - насос диффузионный паромасляный; V2, V3, V4 - вакуумные вентили; ФН - форвакуумный насос.

Система вакуумирования, схема которой приведена на рис. 2.4, состоит из форвакуумного насоса, диффузионного насоса, манометра, вакуумметра с измерительными лампами. Для коммутации каналов вакуумирования имеются вентили. Эта система обеспечивает вакуумирование ростовой камеры до 10^{-3} - 10^{-4} мм.рт.ст. Для выращивания кристаллов в среде газов существует подсистема газонаполнения ростовой камеры. В нее входит баллон с газом, запорные вентили и манометр.

Система энергоснабжения установки УВК, принципиальная электрическая схема которой приведена на рис. 2.5, обеспечивает коммутацию и электропитание: трехфазного электродвигателя

форвакуумного насоса, электроплитки вакуумного диффузионного насоса, электродвигателей вращения и перемещения штока, а также питание графитового нагревателя печи через систему регулирования и стабилизации его температуры на основе тиристорного ПИД регулятора типа Термодат с согласующим трансформатором.

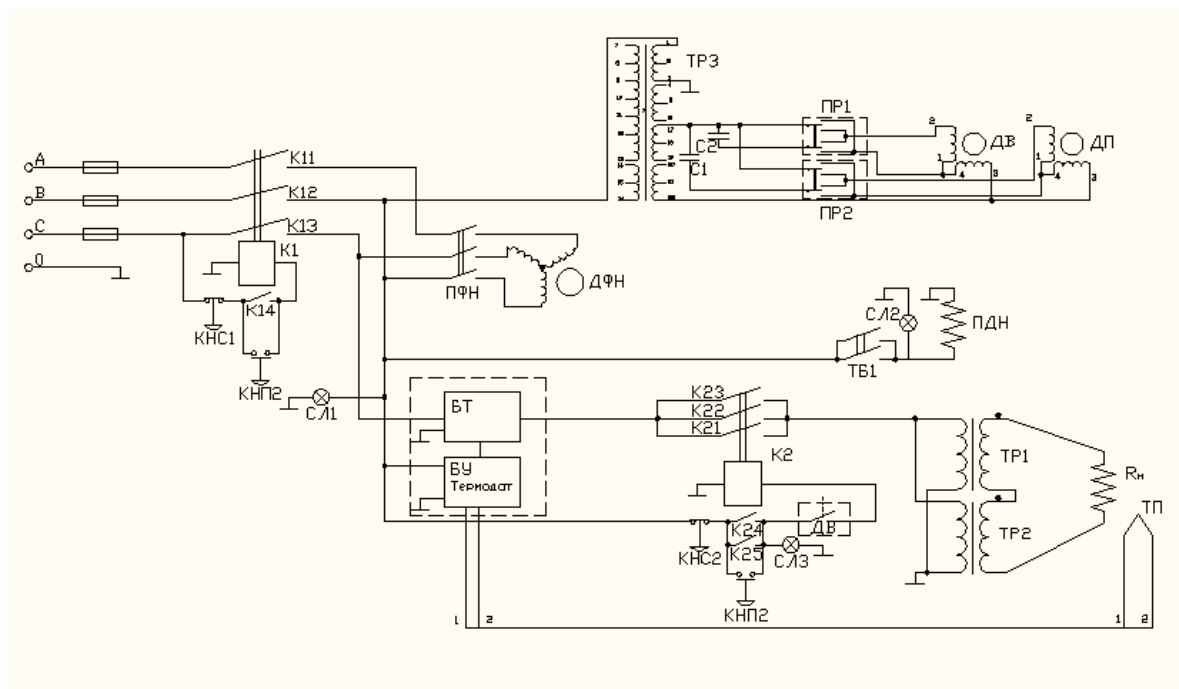


Рисунок 2.5 - Принципиальная электрическая схема системы энергоснабжения установки УВК.

КНП1, КНС1 - кнопки «пуск» и «стоп» пускателя, обеспечивающего питание УВК; СЛ1, СЛ2, СЛ3 – лампы, сигнализирующие о включении питания УВК, плитки диффузионного насоса и трансформатора питания графитового нагревателя соответственно; ПДФН – пакетный выключатель форвакуумного насоса; ДФН - трехфазный электродвигатель форвакуумного насоса; БТ - силовой блок тиристоров, БР - блок регулирующий Термодат; ТР3 - трансформатор питания двигателей вращения и перемещения штока; С1, С2 – фазосдвигающие конденсаторы; ПР1, ПР2 – переключатели направления вращения двигателей ДВШ и ДПШ; ДПШ - двигатель перемещения штока; ДВШ - двигатель вращения штока; ТБ1 – тумблер питания плитки диффузионного насоса; ПДН - нагревательная плитка диффузионного

насоса; КНП2, КНС2 - кнопки «пуск» и «стоп» пускателя, обеспечивающего питание трансформатора питания графитового нагревателя; ДВ - нормально разомкнутый контакт датчика давления воды; ТР1, ТР2 - трансформаторы питания графитового нагревателя; ТП –вольфрам-рениевая термопара.

Система водяного охлаждения установки УВК, схема которой приведена на рис. 2.6, предназначена для обеспечения и отдельного регулирования расхода охлаждающей воды отдельных контуров охлаждения установки: ростовой камеры, тоководов, штока и градиентного кольца.

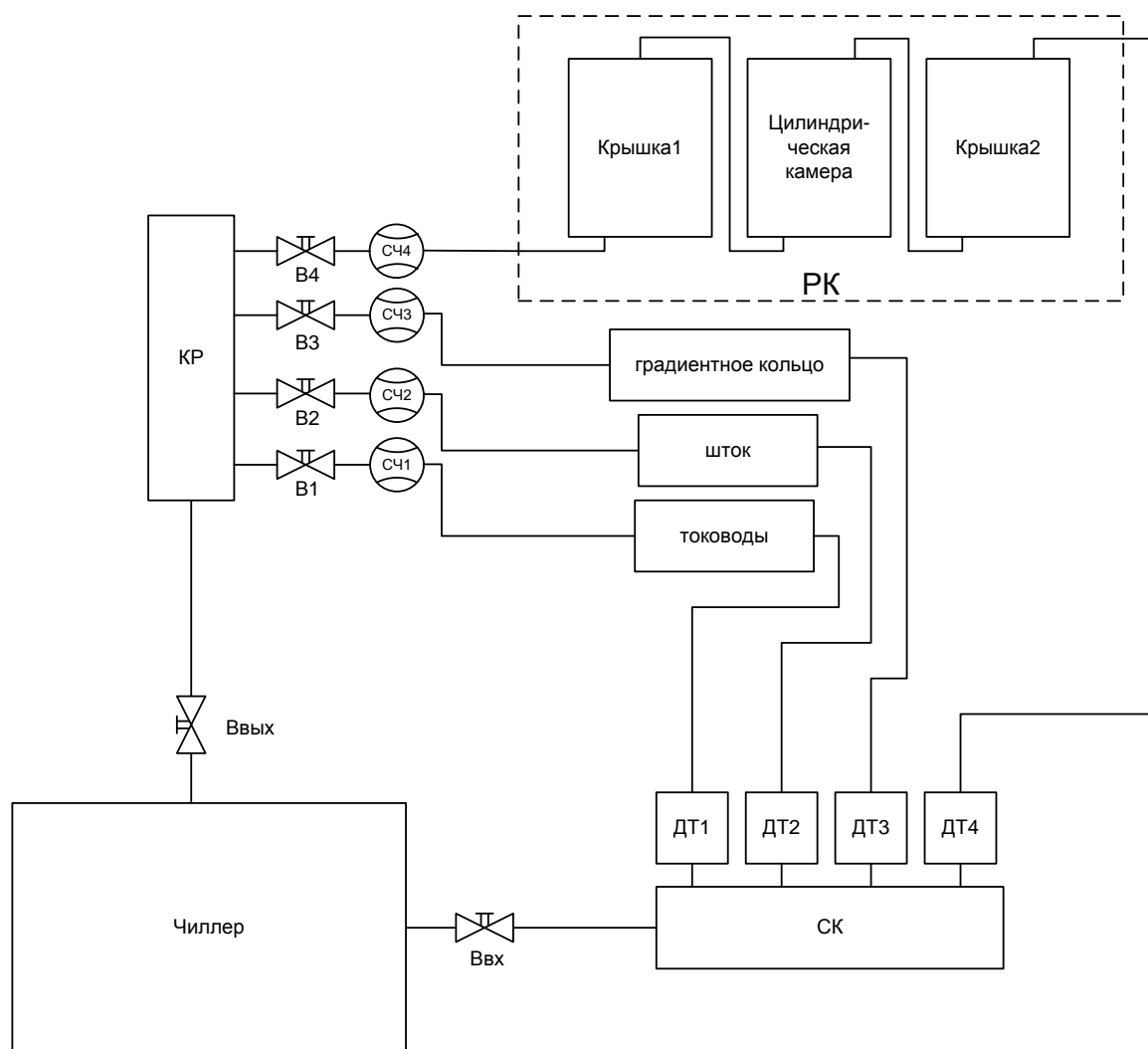


Рисунок 2.6 - Принципиальная схема системы водяного охлаждения. Чиллер – чиллер ТАЕвоМ10, Ввх – входной вентиль чиллера; Ввых – выходной вентиль чиллера; КР – колонка распределительная, РК – ростовая камера; В1, В2, В3, В4 – вентили контуров охлаждения тоководов, штока, градиентного кольца, ростовой камеры соответственно;

СЧ1 ... СЧ4 – турбинные преобразователи расхода воды; ДТ1 ... ДТ4 датчики температуры; СК – сборный коллектор.

После сборки каждой системы установки проводились ее испытания, с целью определения соответствия заданных характеристик расчетным, контроля правильности сборки и выявления недоработок. Комплексные испытания создаваемой ростовой печи показали ее работоспособность со следующими характеристиками:

- диапазон рабочих температур от 100 до 1000 °С;
- максимальная мощность на нагревателе – 4 кВт,
- точность удержания температуры в заданном диапазоне – $\pm 0,5$ °С;
- скорость протяжки штока от 0,125 до 4 мм/ч, изменяющийся дискретно (следующее значение скорости определяется умножением текущего значения на 2, начиная от первого).

6. Техника эксперимента

В описанной установке по выращиванию кристаллов методом Бриджмена были синтезированы кристаллы $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ и $\text{Ce}^{3+}:\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6$ с 1 ат. % содержания CeF_3 по шихте. Из синтезированных кристаллов были подготовлены порошки для рентгенодифрактометрии синтезированного материала. Образцы для оптической спектроскопии были получены из синтезированных булей. Были выполированы плоскопараллельные окна. Так как исследуемые образцы обладают двулучепреломлением, для исследований в поляризованном свете, образцы были вырезаны так, что оптическая ось лежала в плоскости полированных окон. Длина оптического пути в кристаллах $\text{Ce}:\text{LiCAF}$ и $\text{Ce}:\text{LiSCAF}$ составляли 8 мм и 2 мм соответственно.

Для характеристики материала были исследованы спектральные характеристики пропускания света образцами. На рисунке 6.1 представлена схема эксперимента по регистрации спектров поглощения.

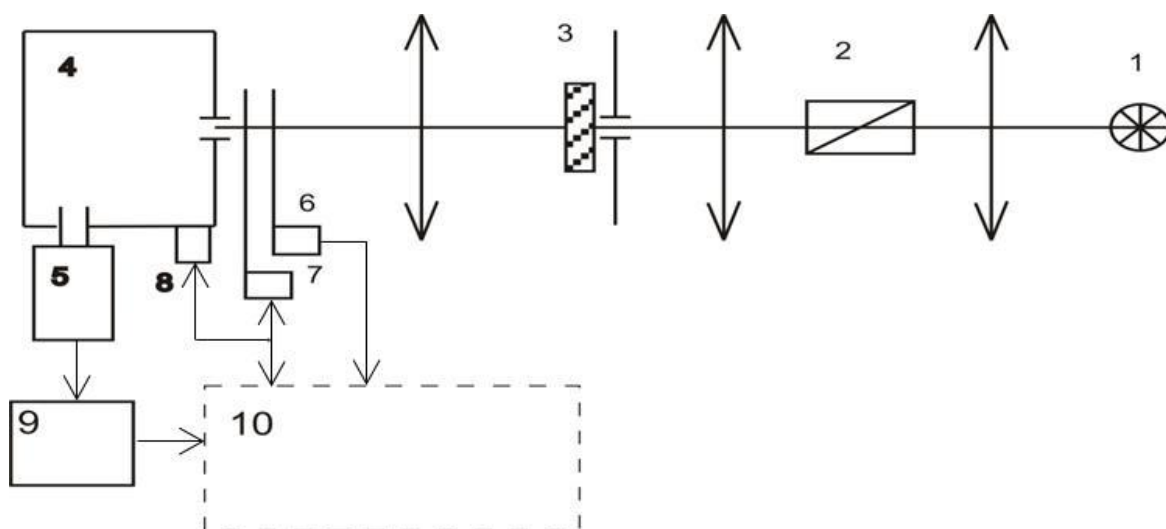


Рисунок 6.1 - Схема эксперимента по регистрации спектров поглощения. 1 – источник сплошного спектра; 2 – призма Глана; 3 – диафрагма и исследуемый образец; 4 – монохроматор МДР-23; 5 – фотоэлектронный умножитель; 6 – модулятор светового потока (обтюратор); 7 оптико-механический затвор; 8 шаговый двигатель развертки спектра; 9 – селективный усилитель; 10 – АЦП и ЭВМ.

В схеме эксперимента была использована призма Глана в качестве анализатора для регистрации поляризованных спектров поглощения.

Для того, чтобы получить некоторое представление взаимодействия этих центров были зарегистрированы спектры возбуждения и спектры люминесценции для ряда длин волн возбуждения, а также кинетики затухания люминесценции ионов Ce^{3+} на различных длинах волн регистрации.

На рисунке 6.2 представлена схема регистрации спектров люминесценции и кинетик затухания люминесценции. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением 4-й гармоники импульсного лазера Ti:SPPH с перестраиваемой длиной волны. Длительность импульса составляла 10 нс, что меньше характерного для ионов Ce^{3+} времени жизни возбужденного 5d-состояния. Часть излучения отправлялась на фотодатчик 2, формирующий импульсы запуска для системы регистрации в соответствии с импульсами лазера возбуждения. Система регистрации включала в себя монохроматор МДР-23со скоростным фотоэлектронным умножителем (ФЭУ), временная характеристика 6нс, в качестве фотодатчика и компьютера, который управлял разверткой монохроматора, а также в котором оцифровывались и сохранялись значения фототока ФЭУ в зависимости от развертки монохроматора. Регистрация кинетик затухания люминесценции была произведена на осциллографе Tektronix с шириной полосы 3,5ГГц.

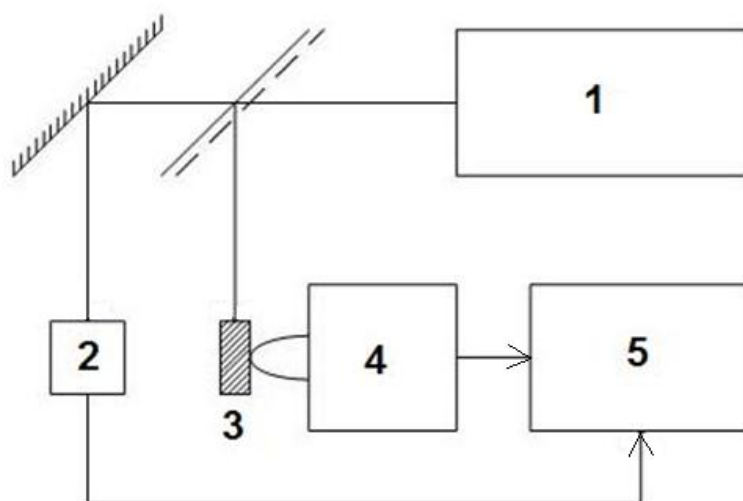


Рисунок 6.2 - Схема регистрации спектров люминесценции.

Образец 3 освещался излучением возбуждения со стороны щели монохроматора, чтобы избежать искажения спектров люминесценции за счет эффекта перепоглощения.

7. Результаты эксперимента

7.1. Результаты роста образцов

Были выращены кристаллы $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат.%) и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат.%), из которых были подготовлены образцы: порошкообразные для исследований фазового состава, а также плоско-параллельные пластинки с полированными окнами для исследования спектрально-кинетических характеристик. Оптическая ось образцов находилась в плоскости окон для возможности регистрации поляризованных спектров поглощения и люминесценции.

7.2. Данные дифрактометрии

Из-за низкой изоморфной емкости кристаллов по отношению к редкоземельным ионам Ce^{3+} при выращивании методом Бриджмена, возникает значительный градиент концентрации примесей вдоль направления кристаллизации. Так как значительный градиент концентрации примесей может отразиться на фазовом составе кристаллизации образца, то образцы были исследованы в нескольких областях були вдоль направления роста. Сравнение табличных данных с данными эксперимента дифрактометрии приведено на рисунках 7.1-7.4.

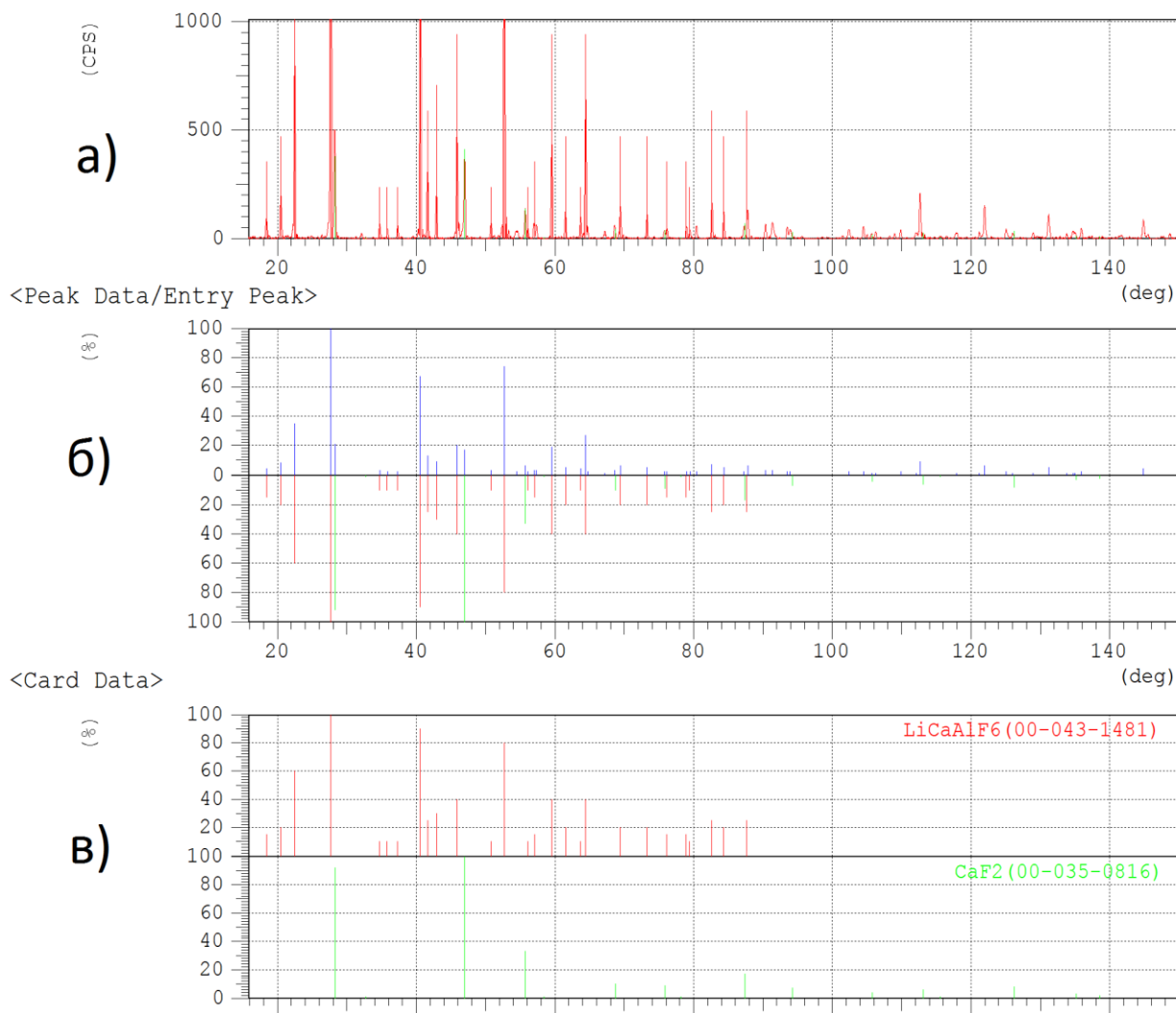


Рисунок 7.1 - Сравнение табличных данных с полученными результатами рентгеновской дифракции, исследуя область шапки образца $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$. А) Данные эксперимента, Б) Сравнение данных, В) Табличные данные

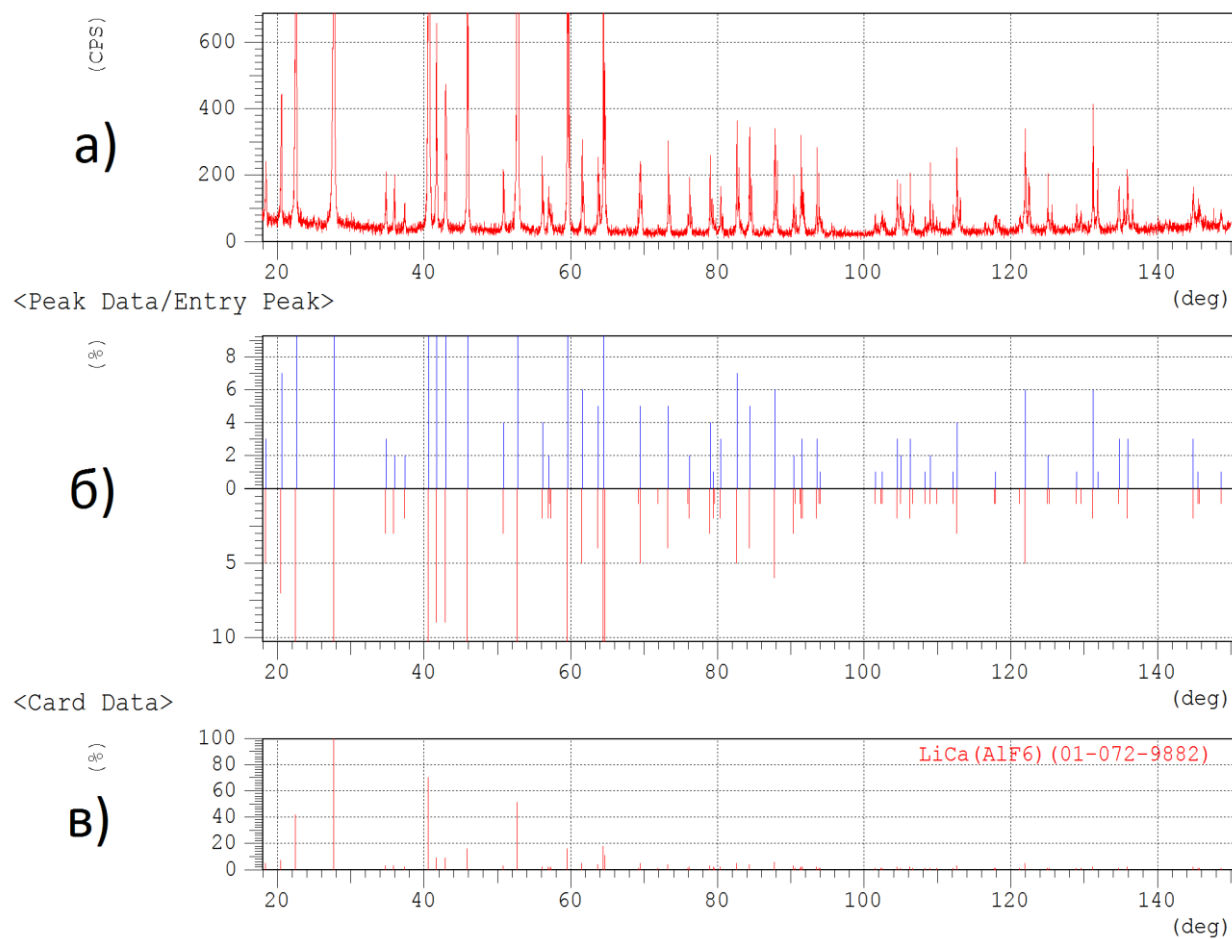


Рисунок 7.2 - Сравнение табличных данных с полученными результатами, исследуя область центра образца $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$. А) Данные эксперимента, Б) Сравнение данных, В) Табличные данные

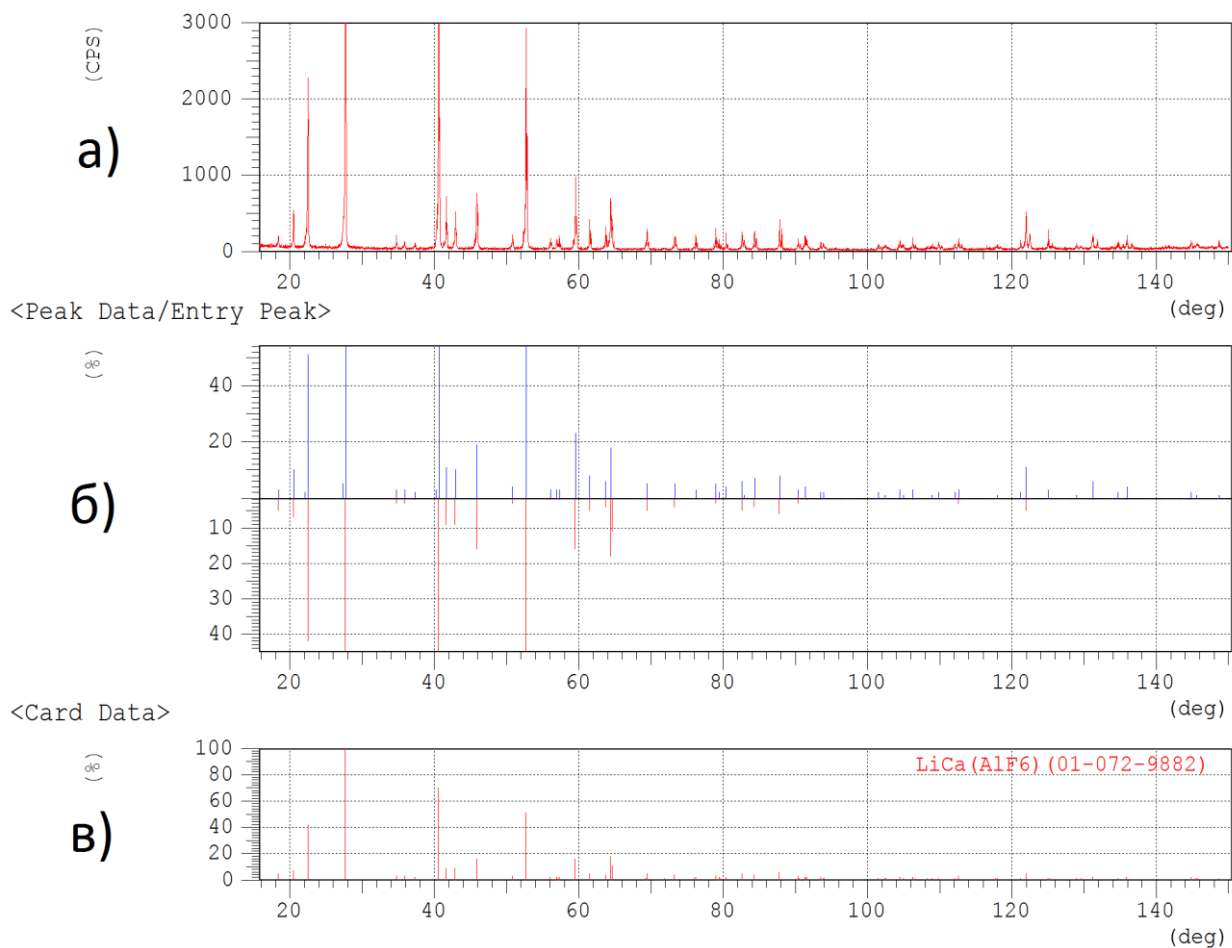


Рисунок 7.3 - Сравнение табличных данных с полученными результатами, исследуя область носика образца $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$. А) Данные эксперимента, Б) Сравнение данных, В) Табличные данные

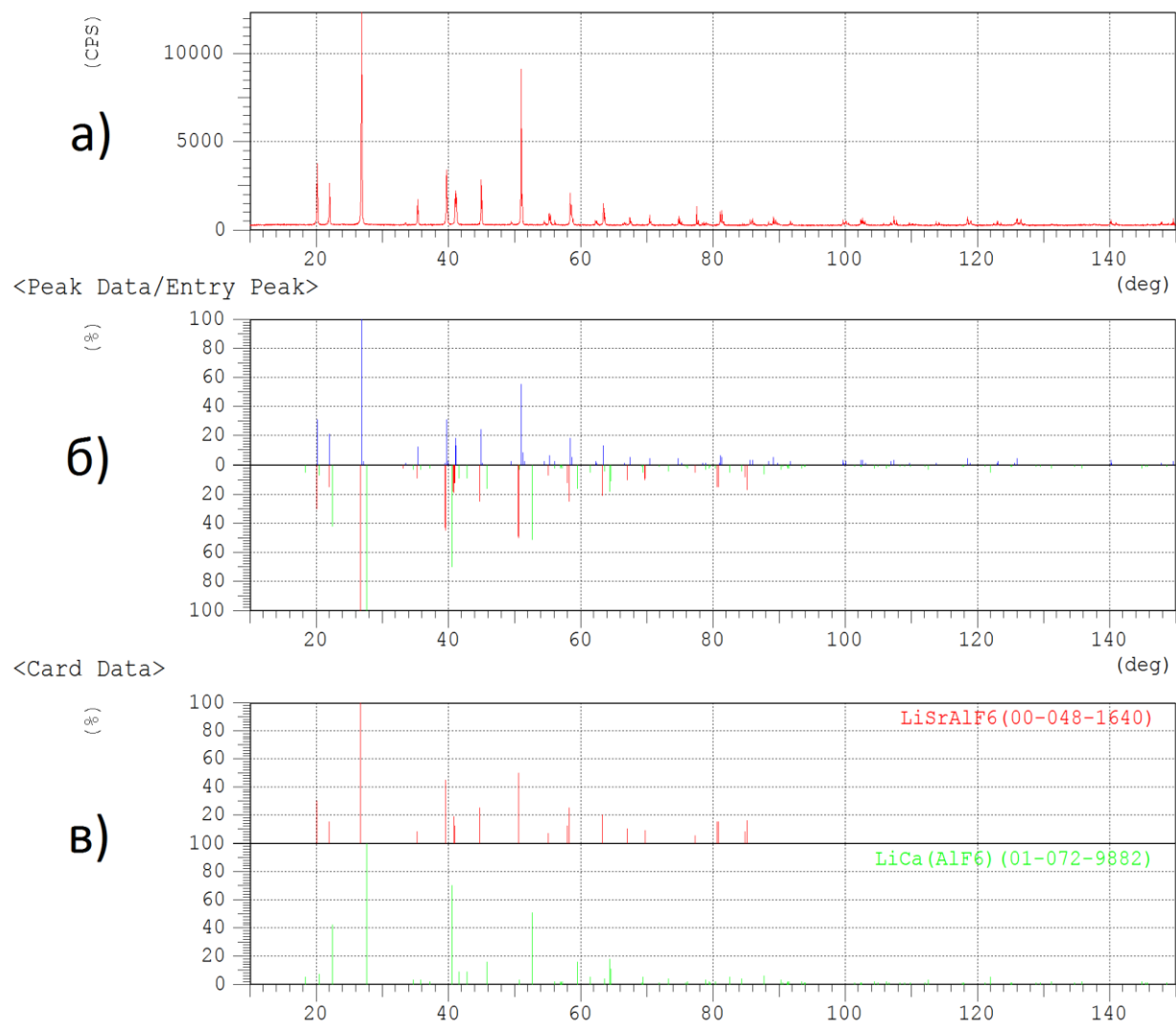


Рисунок 7.4 - Сравнение табличных данных с полученными результатами, исследуя область носика образца $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$. А) Данные эксперимента, Б) Сравнение данных, В) Табличные данные

Все образцы показали дифрактограммы соответствующие структуре кольквириита, но в образце взятого из шапки заметно присутствие CaF_2 . На рисунке 7.5 показана зависимость постоянной решетки от соотношения концентрации смешанного и несмешанного образцов.

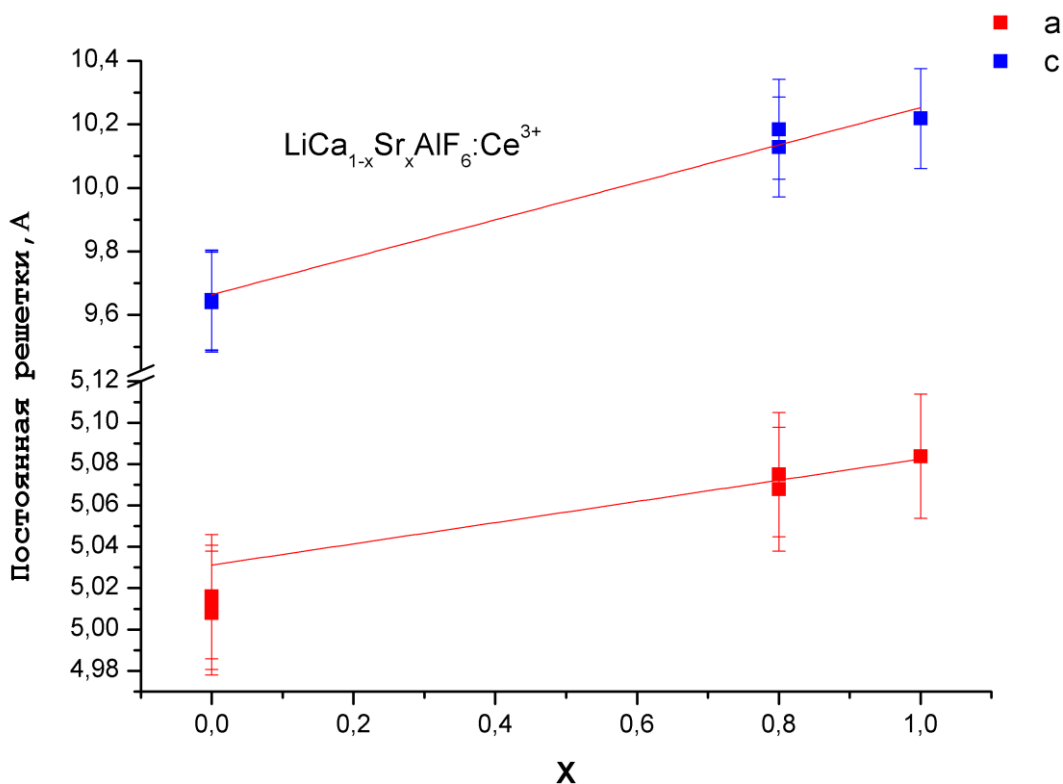


Рисунок 7.5 - Зависимость постоянной решетки от соотношения концентраций LiCaAlF_6 и LiSrAlF_6

Наблюдается распределение рефлексов, соответствующее кристаллу со структурой кольквириита, а зависимость постоянной решетки от содержания SrF_2 при переходе от кристалла LiCaAlF_6 к кристаллу LiSrAlF_6 является линейной и подчиняется правилу Вегарда для твердых растворов. Эти факты свидетельствуют о том, что синтезированные кристаллы являются однофазными монокристаллами.

7.3. Спектры поглощения

На рисунке 7.6 показаны спектры поглощения кристаллов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$. Видно, что коэффициент поглощения в твердых растворах $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ больше чем в несмешанных $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$.

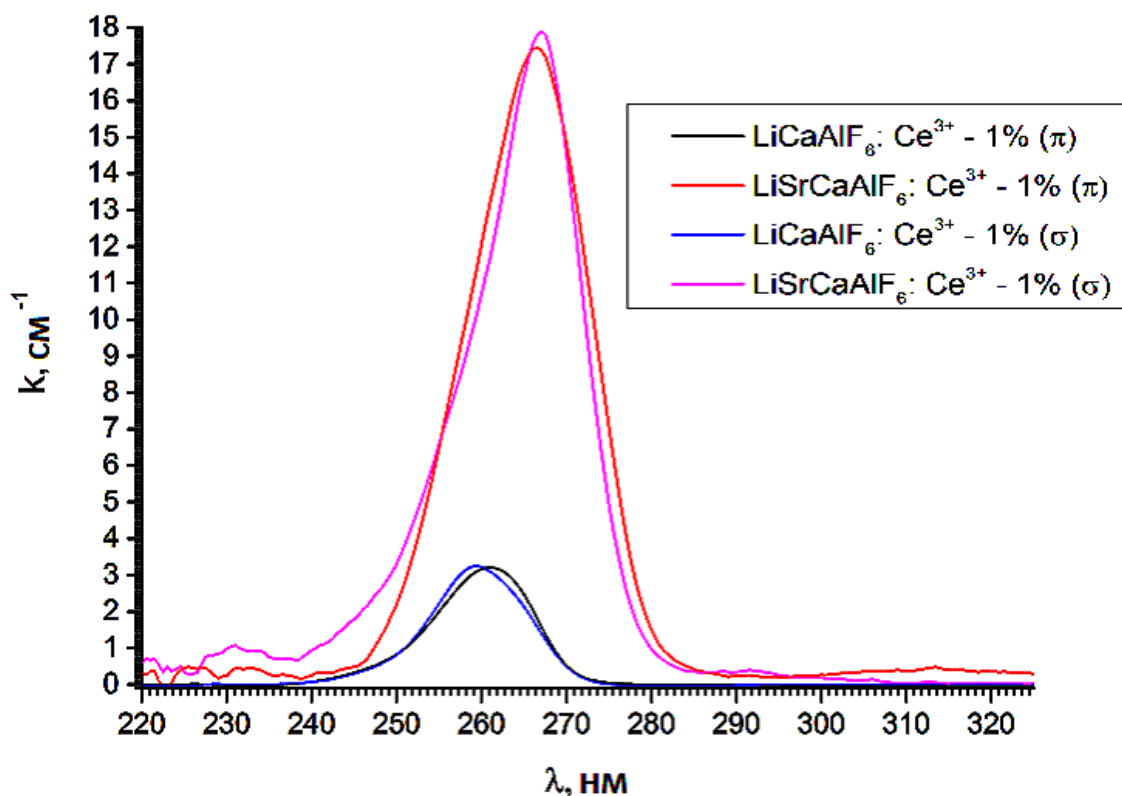


Рисунок 7.6 - Спектры поглощения образцов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ при разных поляризациях падающего излучения относительно оптической оси кристалла.

В спектре поглощения смешанного кристалла мы видим смещение полосы в красную область, хотя следовало ожидать более короткую длину волны спектра из-за меньшей постоянной решетки. Но мы напоминаем, что это суперпозиция нескольких полос поглощения, соответствующих различным неэквивалентным примесным центрам Ce^{3+} [9]. Таким образом, сдвиг может являться результатом перераспределения ионов Ce^{3+} по отношению к примесным центрам.

Для того, чтобы получить некоторое представление взаимодействия этих центров мы записали спектры люминесценции для ряда длин волн возбуждения.

7.4. Спектральное распределение кинетик затухания люминесценции ионов Ce^{3+}

На рисунке 7.7 представлена временная развертка затухания люминесценции кристалла $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$ (1 ат. %) на длинах волн регистрации 290 нм, 310 нм, 330 нм при возбуждении на длине волны 275 нм. В области времен до 200 нс кинетика представляет собой одноэкспоненциальное затухание с временем около 29 нс, что является характерным для 5d-4f переходов ионов Ce^{3+} .

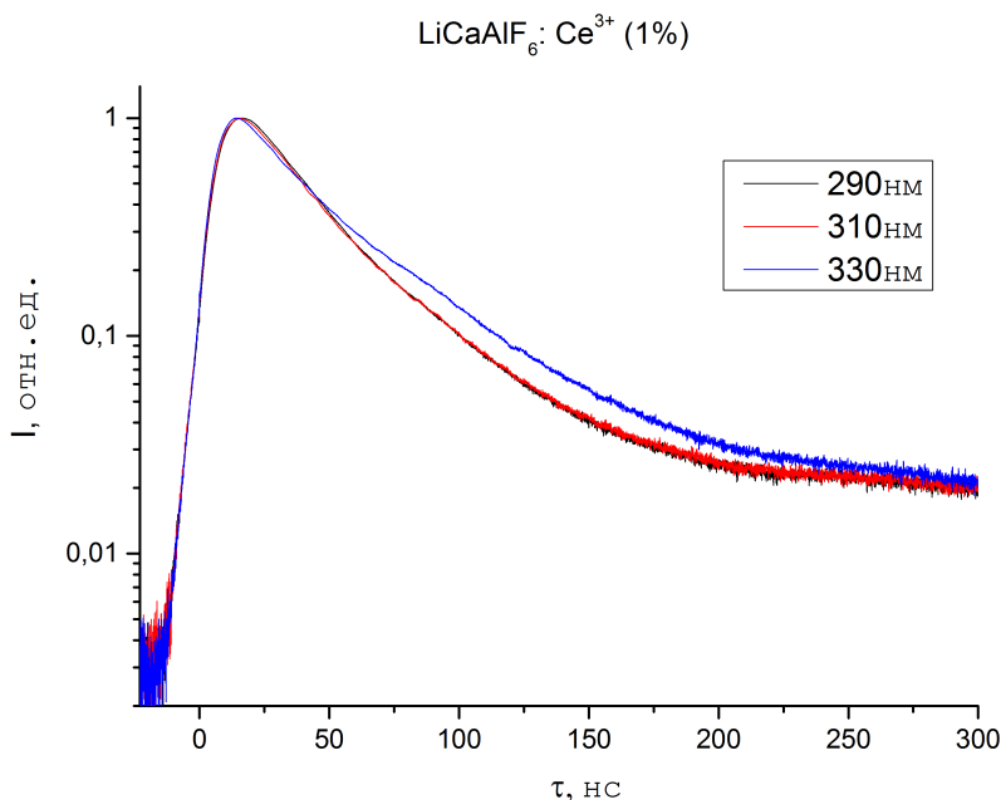


Рис. 7.7 - Временная развертка затухания люминесценции кристалла $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$ (1 ат. %) на длинах волн регистрации 290 нм, 310 нм, 330 нм при возбуждении на длине волны 275 нм

На рисунке 7.8 показаны кинетические характеристики люминесценции образцов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$, зарегистрированных при разных температурах, с разными длинами волн возбуждения.

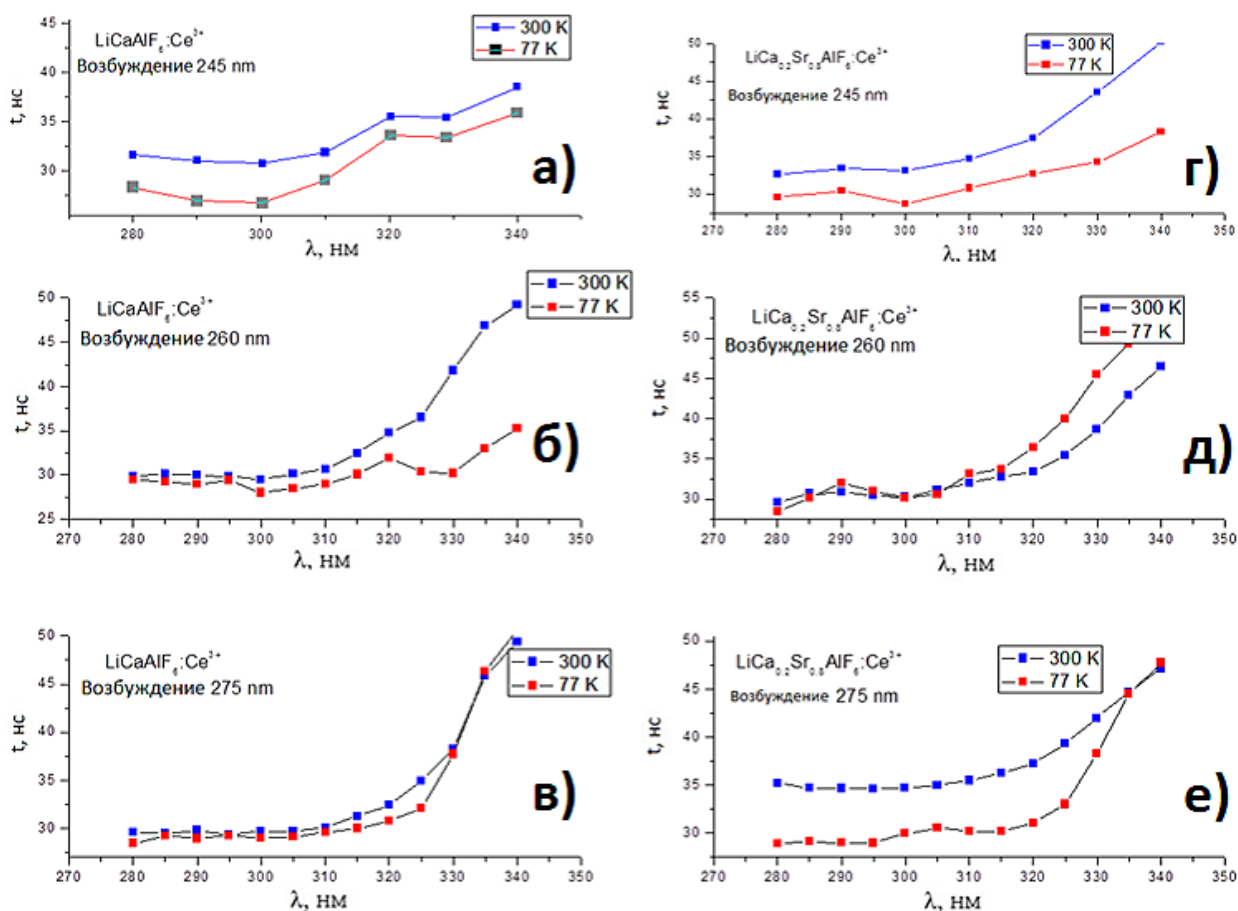


Рисунок 7.8 - Люминесцентные времена жизни смешанных и несмешанных образцов, полученные при 300К и 77К при разных длинах волн возбуждения. $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$: а) 245нм, б) 260нм, в) 275нм, $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$: г) 245нм, д) 260нм, е) 275нм.

Для 245 и 275 нм возбуждения, когда центр типа С вносит наиболее существенный вклад в люминесценцию, мы видим увеличение времени жизни из-за реабсорбции, исчезающей при температуре жидкого азота.

Для кристалла $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ обнаружены примесные центры с полосами люминесценции в области 280-330нм и 310нм – 340нм с люминесцентными временами жизни 30 ± 4 нс и 50 ± 5 нс, соответственно. Также наблюдается передача энергии к третьему центру в области длин волн больше 340 нм, так как видно увеличение люминесцентного времени жизни. Для твердого раствора $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ увеличение люминесцентного

времени жизни начинается в области больших длин волн, что свидетельствует о меньшей вероятности передачи энергии ко второму центру, что в свою очередь, возможно, повысит КПД лазерной генерации в диапазоне длин волн 280 – 330нм.

Так как исследование кинетик затухания люминесценции для $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ показало, что для этих двух соединений времена жизни значительно не отличаются. Значит, сечения переходов также одинаковы. Поэтому можно сказать, что коэффициент распределения ионов Ce^{3+} в твердом растворе $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{F}_6:\text{Ce}^{3+}$ больше чем в кристалле $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$.

7.5. Спектры люминесценции

Была произведена оценка качества образцов. Для этого были записаны спектры люминесценции на разных длинах волн возбуждения при 77К и 300К (рисунок 7.9). Зарегистрированные полосы соответствуют трем различным примесным центрам ионов Ce^{3+} в кристаллах со структурой кольквириита [5]. Это подтверждается данными исследований затухания люминесценции ионов Ce^{3+} .

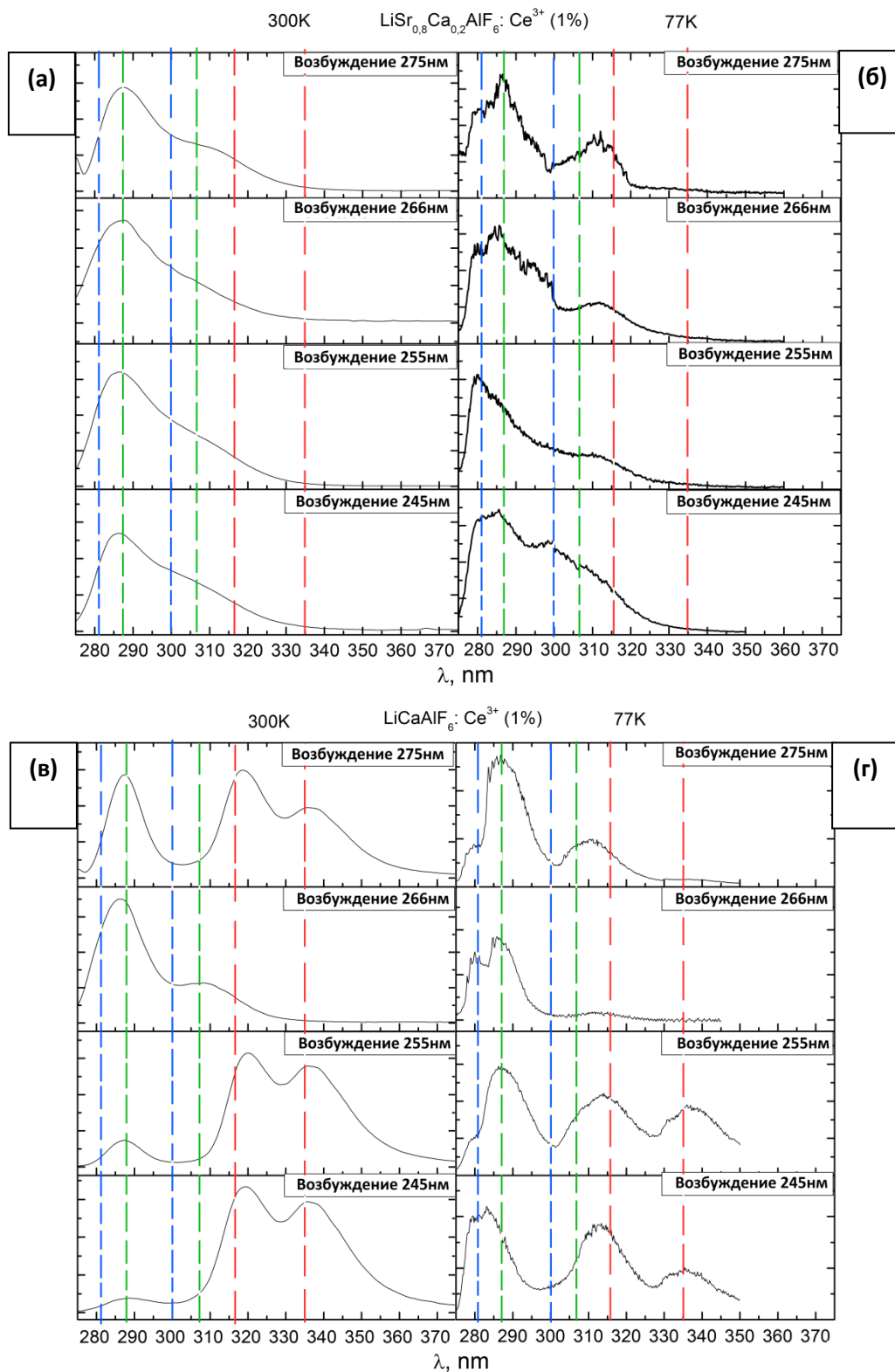


Рисунок 7.9 - Спектры люминесценции кристаллов, зарегистрированные на разных длинах волн возбуждения при разных температурах: а) $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ при температуре азота; б) $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ при температуре азота; в) $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ при комнатной температуре; г) $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ при комнатной температуре. Линиями обозначены ориентировочные положения максимумов, соответствующих переходов различных типов центров.

Мы наблюдаем спектры люминесценции $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$, которые являются суперпозицией 3-х типов центров. При возбуждении края полосы поглощения происходит увеличение интенсивности люминесценции 3-го типа центров. Видно, что для смешанного образца относительная интенсивность люминесценции 3-го типа центров меньше.

Видно, что при комнатной температуре спектры Ce:LICAF претерпевают более значительные изменения с изменением длины волны возбуждения, чем в Ce:LISCAF . Как было показано в [9] три примесных центра Ce^{3+} осуществляют вклад в спектры люминесценции, вероятно, в: положение Ca^{2+} с компенсацией нелокального заряда (группа центров на 281 и 300 нм), положение Ca^{2+} и Li^+ близлежащие катионы (тип В с группами центров на 287 и 307 нм) и положение Al^{3+} (тип С-центр с полосами на 310 и 332 нм).

Ожидая небольшой сдвиг в голубую область для смешанного кристалла LiCaSrAlF_6 мы предположили локализацию полос. Возбуждение более с более короткой длиной волны даёт хорошо выраженный спектр центра типа С. Это не видно при возбуждении на 266нм. Возбуждение на 275нм приводит к появлению полос центров типа В и С. Мы видим, что в образце LICAF относительная интенсивность полос центров типа С выше, чем в смешанном LISCAF . В то же время мы не видим каких-либо особых изменений в затухании люминесценции. Таким образом, мы можем заключить, что для смешанного кристалла содержание центров типа С меньше.

8. Заключение

В результате экспериментов были выращены кристаллы LiCaAlF_6 и кристаллы твердых растворов состава $\text{LiCa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{F}_6$, активированные ионами Ce^{3+} .

Фазовый состав синтезированных кристаллов был исследован методом рентгеновской дифрактометрии. Показано, что для кристаллов ряда $\text{LiCa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlF}_6$ с переменным соотношением компонент CaF_2 и SrF_2 в рентгеновских дифрактограммах наблюдается распределение рефлексов, соответствующее кристаллу со структурой кольквириита, а зависимость постоянной решетки от содержания SrF_2 при переходе от кристалла LiCaAlF_6 к кристаллу LiSrAlF_6 , является линейной и подчиняется правилу Вегарда для твердых растворов. Эти факты свидетельствуют о том, что синтезированные кристаллы являются однофазными монокристаллами.

Установлено, что коэффициент распределения ионов Ce^{3+} в твердых растворах $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ почти в 6 раз больше чем в кристалле $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$.

Были исследованы спектрально-кинетические характеристики примесных центров ионов Ce^{3+} в синтезированной серии кристаллов при различных температурах и длинах волн возбуждения.

Показано, что за счет изменения химического состава твердого раствора удается смещать распределение примесных центров в сторону увеличения концентрации одного из них.

Благодарность

Низамутдинову Алексею Сергеевичу: за постановку целей и задач, а также обучение и поддержку в проведении оптических экспериментов. Марисову Михаилу Александровичу: за обучение технике и методике роста, а также за обработку кристаллических материалов для эксперимента. Семашко Вадиму Владимировичу: за помощь в анализе и понимании полученных в результате экспериментов данных. Кораблевой Стелле Леонидовне: за помощь в подготовке компонентов для роста.