

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К «СПЕЦИАЛЬНОМУ ФИЗИЧЕСКОМУ ПРАКТИКУМУ М1.Б.2

**ВЫРАЩИВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ
ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ
ИЗ РАСПЛАВА**

Марисов М.А.
Семашко В.В.

2013 г.

УДК 533.1; 533.17; 533.5; 533.59; 533.56; 533.57

Учебно-методическое пособие к специальному физическому практикуму, который входит в базовую часть общенаучного цикла подготовки магистрантов по направлению подготовки "Физика" (Дисциплина Б.2) и профилю подготовки "Физика конденсированного состояния". Для успешного освоения дисциплины необходимы знания, полученные в период обучения в бакалавратуре по направлениям "Физика" и "Радиофизика". Дисциплина является вспомогательной для таких курсов, как "Физика низких температур", "Методы спектроскопии конденсированных сред", "Физика вакуума", "Современные методы синтеза и исследования наноструктур", а также при выполнении научно-исследовательской работе по теме магистерской диссертации по профилю подготовки "Физика конденсированного состояния"

Составители: Марисов М.А.
Семашко В.В.

Рецензент:

Институт Физики Казанского (Приволжского) федерального университета,
2013 г.

1. СИНТЕЗ АКТИВИРОВАННЫХ ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ И КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВОК ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ТАКИХ КРИСТАЛЛОВ

Прогресс твердотельной квантовой и оптической наноэлектроники видимого, УФ и ВУФ диапазонов спектра связан с совершенствованием технологий получения фторидных кристаллов, активированных редкоземельными ионами, высокого оптического качества и заданной химической чистоты. Особую роль имеет достижение требуемой химической чистоты кристаллических образцов: устранение следов кислорода и гидроксильных групп в кристаллах, снижение уровня сопутствующих примесей редкоземельных ионов и ионов группы железа. Кроме того, на итоговые эксплуатационные характеристики твердотельных кристаллических лазерных материалов оказывает сильное влияние особенности их выращивания и последующей механической обработки. Причем для корректного сравнения влияния этих особенностей на процессы, протекающие в активных средах в условиях интенсивной накачки, оказывается проблематичным при традиционных способах получения кристаллических образцов. Для решения этой проблемы в НИЛ Магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Института Физики Казанского федерального университета разработаны специальные конструкции ростовых узлов установок по кристаллическому синтезу, которые используются при проведении лабораторных работ, предусмотренным данным практикумом.

1.1 ТЕПЛОВОЙ УЗЕЛ УСТАНОВКИ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ КРИСТАЛЛОВ

Фторидные кристаллы (фториды), как видно уже из их названия, содержат в своем составе самый агрессивный галогенид – фтор, который в процессе синтеза и выращивания вступает в химическое взаимодействие со всеми материалами, которые конструкционно находятся внутри ростовой камеры. Ситуация усугубляется тем, что интенсивность химических реакций, как правило, возрастает при повышении температуры, а диапазон температур, при которых происходит рост фторидных кристаллов составляет от 800 до 1800 С. Таким образом материалы, для изготовления тепловых узлов (нагреватель, тигли, внутренние тепловые экраны, тоководы), внешние тепловые экраны, штоки, уплотнения, другие элементы, находящиеся внутри ростовой камеры и сама ростовая камера должны обладать высокой химической устойчивостью к газообразному фтору и его соединениям. При этом ко всем узлам ростовой установки, а особенно к узлам находящемся в непосредственном контакте с расплавом, предъявляются требования жаростойкости, низкого парциального давления их паров при рабочих температурах выращивания кристалла и низкой способности ионов, входящих в состав используемых материалов, диффундировать внутрь расплава. Последнее требование накладывает условие высокой химической чистоты используемых материалов. Помимо этого крайне желательно использовать материалы, в состав которых входили только те ионы, которые не изменяли бы оптические свойства кристаллов в интересующих исследователей спектральных диапазонах и не ухудшали других практически важных физических характеристик кристаллов. Материал, из которого изготавливаются тигли, нагреватель и тепловые экраны должен иметь высокую теплоемкость и низкую теплопроводность. При этом лучше удастся поддерживать стабильный температурный режим процесса выращивания кристаллов.

Так как отдельные узлы ростовой установки имеют сложную конструкцию и в процессе работы должны легко обслуживаться, модернизироваться и заменяться при выходе из строя, применяемые материалы должны допускать механическую обработку в лабораторных условиях.

1.1.1 Выбор материала для изготовления теплового узла ростовой установки для выращивания кристаллов в агрессивной фторирующей среде

Так как к чистоте конечного продукта выращивания – монокристаллов – предъявляются чрезвычайно высокие требования, необходимо придавать особенно большое значение материалу, из которого изготовлен тепловой узел. Правильный выбор материала зачастую играет решающую роль при синтезе исходных компонент, выращивании монокристаллов и их последующем успешном использовании в устройствах квантовой электроники.

Огнеупорные материалы, способные обеспечить и длительно выдерживать необходимые температурные условия в объеме, где происходит рост кристалла, можно разделить на несколько групп. К таким материалам относятся: кварцевое стекло, силикаты алюминия и магния, спеченный силикат циркония, различные окислы, бориды, карбиды и нитриды металлов, уголь и графит, а также тугоплавкие металлы, такие как вольфрам и молибден и т.п. Однако, как показывает мировой опыт конструирования и практического использования установок для выращивания фторидных кристаллов, многие из вышеперечисленных материалов не пригодны для использования в агрессивных средах, а, особенно, во фторирующей атмосфере.

Среди известных материалов наиболее подходящими для изготовления теплового узла установки для выращивания фторидных кристаллов является

графит и некоторые благородные тугоплавкие металлы. Другие материалы могут быть использованы в менее ответственных и менее подверженных отрицательному воздействию агрессивной среды, местах различных узлов ростовой установки.

1.1.2 Составные части теплового узла.

1.1.2.1 Нагревательное устройство

Нагревательное устройство (нагреватель) работает в наиболее тяжелых температурных условиях и в наибольшей степени подвержен физико-химическому воздействию со стороны расплава кристалла 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 мировой практике наибольшее распространение нашли печи сопротивления, которые представляют собой жаростойкую трубу или камеру, которые нагреваются изнутри или снаружи стержнями, обмотками или спиралями резистивного нагревательного элемента. Там, где это возможно,

вместо проволочного нагревателя желателно использовать ленточный резистивный элемент, так как с его помощью, за счет увеличения площади соприкосновения, удастся достигнуть более хороший тепловой контакт с основанием. Максимально достижимая температура в таких печах ограничивается, как правило, лишь предельной рабочей температурой нагревательного элемента и жаростойкости основы.

Графит наиболее универсальный и очень удобный конструкционный материал с точки зрения изготовления из него различных узлов ростовой печи. Причем, в силу его высокой технологичности, из него удастся изготавливать различные узлы ростовой установки, в том числе и узлы повышенной сложности, конструкция которых такова, что при использовании любого другого материала потребовалась бы разработка специальных технологий и значительно увеличивалась стоимость связанных с этим работ. Именно поэтому графит является незаменимым материалом в ростовых установках и при разработке технологий выращивания новых кристаллов. В отличие от тугоплавких металлических материалов он значительно менее тверд и легко подвергается механической обработке на стандартных металлообрабатывающих станках, имеющихся в лабораторных мастерских. Поэтому стоимость изготовления элементов ростовой установки из графита значительно ниже, чем стоимость их изготовления из других жаростойких материалов. К этому надо добавить и дешевизну самого материала графита.

Сопротивление графитовых элементов (труб) можно легко варьировать в широких пределах путем увеличения линейных размеров и поперечного сечения токоведущих областей (путей тока). Для этого, например, в трубе можно прорезать спиралевидные или продольные прорезы. Другая возможность повышения общего сопротивления нагревателя состоит в насаживании друг на друга нескольких графитовых колец. При этом, изменением аксиального давления на эту систему колец, можно регулировать электрическое сопротивление такого нагревателя. Следует отметить, что

нагреватель, изготовленный из графита способен работать вплоть до температуры 3000 °С.

Теплофизические характеристики графита также делают этот материал привлекательным для изготовления из него других элементов теплового узла. Теплоемкость графита выше, а его теплопроводность и электропроводность значительно ниже, чем эти же характеристики для благородных и тугоплавких металлов.

Однако, несмотря на целый ряд очевидных преимуществ, подвержен сильному окислению при высоких температурах в кислородосодержащей газовой среде. Условием применения графита в качестве нагревательного элемента ростовой установки является либо инертная атмосфера, либо вакуум.

1.1.2.2 Тепловые экраны.

Тепловой экран, помещаемый между внутренней областью установки, где создается высокая температура и, например, стенкой ростовой камеры, обеспечивает теплоизоляцию этой внутренней области, снижает радиационные потери тепла и способствует достижению более высоких температур в зоне роста кристаллов. Основным требованием, предъявляемом к материалу, из которого изготавливается тепловой экран, является максимально возможная теплоемкость и низкая теплопроводность. Этим требованиям, с учетом вышеприведенного анализа физико-химических свойств материалов, пригодных для применения в ростовых установках, ориентированных на выращивание фторидных кристаллов или других кристаллов в агрессивных средах, в полной мере удовлетворяет лишь графит. Кроме того, использование одного и того же материала, по возможности, во всех узлах ростовой установки, непосредственно контактирующих с атмосферой, в которой осуществляется процесс выращивания кристалла и с расплавом, позволяет достигать высокой химической чистоты итогового

продукта. Применение одного и того же материала, оправдывается также тем, что благодаря равным коэффициентом температурного расширения удается увеличить срок службы и надежность ростовой установки в целом, а особенно той ее части, которая подвергается тепловым нагрузкам.

Поэтому в качестве материала, из которого изготавливались тепловые экраны, несмотря на некоторое увеличение затрат на создание ростовой установки, также был выбран графит.

1.1.2.3 Токоподводящий узел

Наряду с основными требованиями химической устойчивости к материалу тоководов по отношению к агрессивной фторирующей атмосфере и его высокой электропроводности необходимо обеспечить малое переходное сопротивление материал тоководов – материал нагревателя, его высокую теплопроводность и коррозиестойчивость, так как конструкция тоководов должна предусматривать их охлаждение водой. Кроме того, как впрочем, и другие узлы ростовой установки, они должны быть легко заменяемы и ремонтпригодны в лабораторных условиях.

С этих точек зрения, наиболее пригодным материалом для изготовления из него тоководов является медь и ее сплавы.

1.1.2.4 Конструкция теплового узла в целом

Печи с тепловыми узлами из графита уже зарекомендовали себя в качестве надежных, относительно простых и, в то же время, позволяющих достигать отличных результатов в выращивании совершенных кристаллов высокого оптического качества, ростовых установок. Первой такой ростовой установкой с графитовой трубой, служащей нагревательным элементом, была печь Тамманна с медными контактами [1]. Конструкция тоководов в печи Таммана, позволяла осуществлять их охлаждение водой. Такая же конструкция впервые была предложена Левенштейном [2]. В этой печи при

потреблении энергии 22 кВт достигалась температура до 2000 С. Дальнейшее совершенствование графитовых нагревательных элементов, осуществленное Гельбергером с сотрудниками [3], привело к интересной разработке, в которой нагревательный элемент одновременно использовался и как тигель. Однако такая конструкция при явных преимуществах, связанных с возможностью теоретически рассчитать основные теплофизические процессы внутри такого тигля-нагревателя и с высокой точностью их контролировать, породила проблему выращивания безблочных и ориентированных кристаллов, так в ней невозможно использовать кристаллическую заправку для инициации процесса направленной кристаллизации. В настоящее время печи Гельбергера для выращивания монокристаллов высокого оптического качества практически не используются.

Современный и наиболее совершенный тип резистивного нагревательного элемента, часто используемый в практических конструкциях ростовых установок, был впервые предложен Кроллом с сотрудниками [4]. Ими было предложено использовать нагреватель, изготовленный из графитовой трубы с продольными разрезами. Такая, разработанная Кроллом печь, хорошо зарекомендовала себя в металлургической практике.

Конструкция нагревательного элемента, разработанная и опробованная в эксперименте в рамках выполнения настоящего проекта, во многом следует идеям, предложенным Кроллом с сотрудниками. В нашем случае нагревательным элементом служит графитовая труба, с несколькими продольными разрезами. Труба делится разрезами 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. Это позволяет обеспечить лучшее согласование входного сопротивления нагревателя с выходным сопротивлением источника питания и тем самым увеличить КПД ростовой

установки. Разработанная нами конструкция нагревателя имела входное сопротивление около 0.1 Ом. Эскиз нагревателя приведен в Приложении 1.

Для снижения энергоемкости ростовой установки, обеспечения высокой пространственной стабильности распределения температуры в зоне роста в совокупности с удобством обслуживания ростовой установки была разработана оригинальная конструкция тепловых экранов. Детали конструкции приведены на эскизах (см. Приложение 1.1 – 1.6). Данная конструкция, в виде «матрешки» позволяет использовать до 5 тепловых экранов. Изменяя число или форму используемых экранов, можно изменять

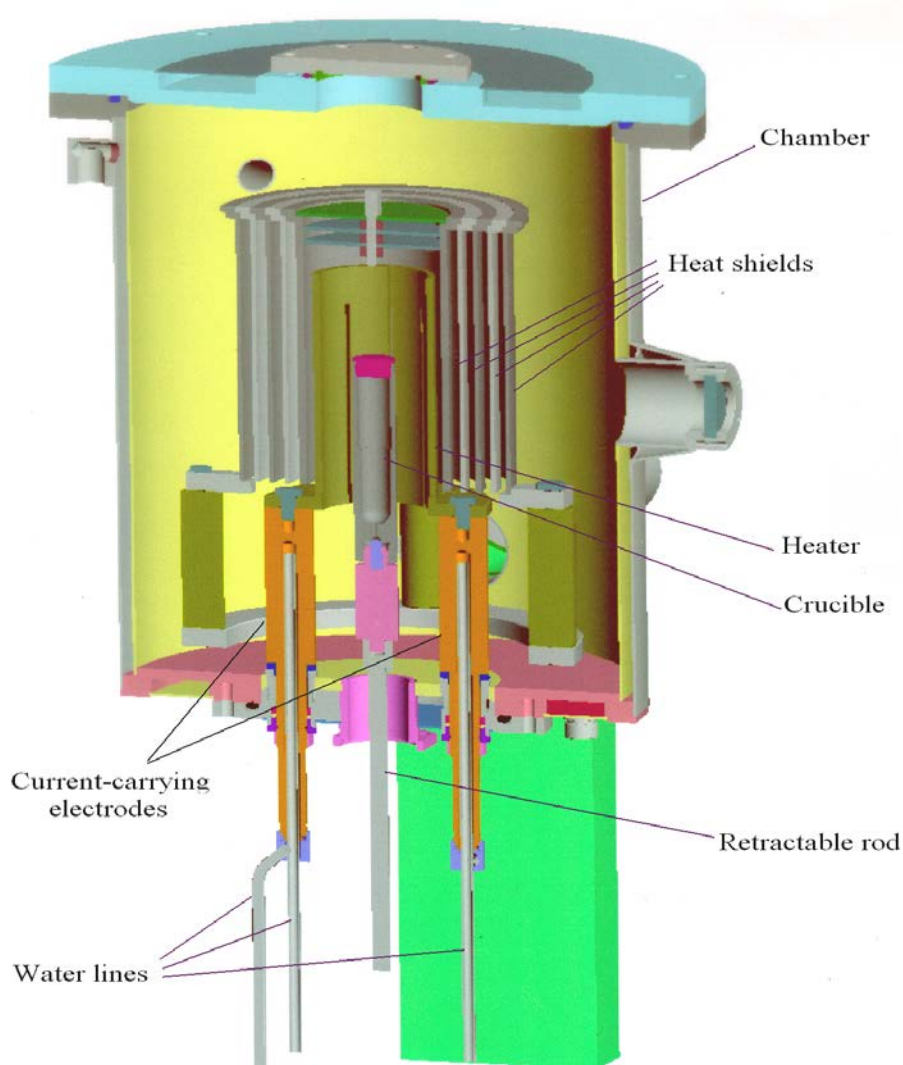


Рис.1 Конструкция камеры для выращивания фторидных кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера

значение величины градиента температуры в зоне роста и оптимизировать процесс выращивания для различных кристаллов. Конструкция тоководов и ввода тоководов является продуктом многолетнего коллективного практического опыта по модернизации промышленных ростовых установок и выращиванию кристаллов в лаборатории МРС и КЭ КФУ. Конструкция теплового узла в сборе приведена в на рис.1.

Тепловой узел данной конструкции позволяет достигать температуры ~ 2100 С и выращивать все известные фторидные кристаллы.

1.2.1 АВТОМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Технология выращивания кристаллов, а особенно активированных фторидных кристаллов, предназначенных для применения в качестве лазерных сред, - сложный физико-химический процесс, кинетика и результат которого зависят от множества факторов. Успех экспериментов по выращиванию кристаллов высокого оптического качества определяется совершенством используемых в процессе кристаллического роста методов контроля основных параметров установки, их стабилизации и автоматического регулирования.

Наибольшее значение имеют величина температурного градиента в зоне роста, скорость вытягивания кристалла из расплава, угловая скорость вращения тигля вокруг собственной оси и, что крайне важно, воспроизводимость и стабильность этих параметров в течение ростового эксперимента. Аналогичные требования предъявляются и к другим характеристикам ростовой установки и атмосфере в ростовой камере.

1.2.2.1 Управление распределением температуры в ростовой зоне.

Стабильность и воспроизводимость температурных характеристик ростовой установки во многом зависит от рационального выбора конструкции и материалов из которых изготовлены тепловой узел и ростовая камера, а также от методов контроля температуры в ростовой зоне и управления величиной температурного градиента. Особенности конструкции теплового узла ростовой установки во многом решили проблему стабильности температурных условий в зоне роста и позволили использовать стандартные стабилизированные блоки питания нагревателя. Измерение и контроль температуры осуществляется вольфрам-рениевой термопарой, помещенной внутри нагревателя в области крепления внутреннего теплового экрана. Несмотря на то, что термопара не находится непосредственно в зоне роста, напряжение, снимаемое с нее, пропорционально температуре внутри теплового узла и оно может быть использовано в качестве сигнала обратной связи для управления величиной мощности, подводимой к нагревательному элементу. Такое размещение термопары позволяет увеличить срок ее службы за счет снижения тепловой и коррозионной нагрузки. Для градуировки показаний термопары и определения истинной температуры в ростовой зоне, внутрь обычного тигля помещается дополнительная измерительная вольфрам-рениевая термопара и затем определялся нормировочный коэффициент, связывающий показания этой дополнительной измерительной термопары с показаниями основной измерительной термопары. Как правило, истинная температура в области зоны роста отличается от температуры измеряемой с помощью основной термопары в 1-1.5 раза. При этом погрешность поддержания температуры в зоне роста при использовании схемы стабилизации по мощности с обратной связью по показаниям основной измерительной термопары составляет около 0.2%.

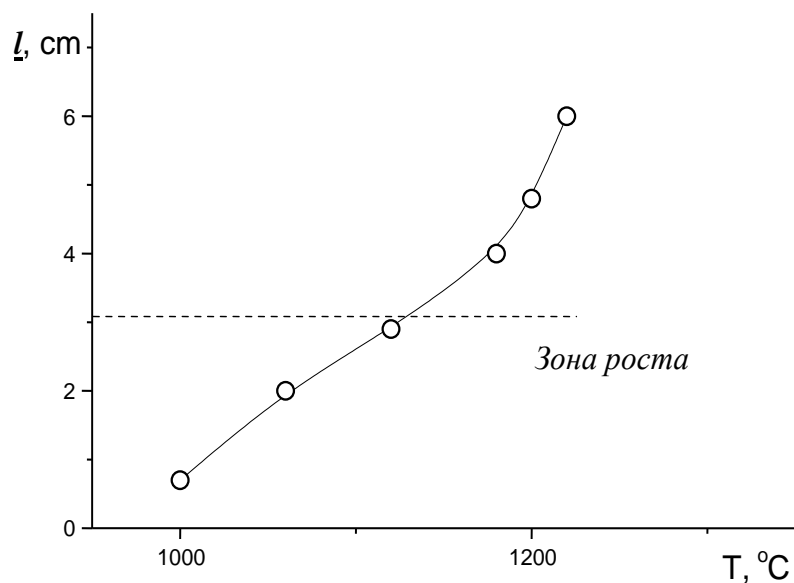


Рис.2 Распределение температуры внутри теплового узла в области расположения тигля для выращивания кристаллов

Характерное распределение температуры по высоте нагревателя внутри теплового узла приведены на рис.2. На этом же рисунке пунктирной линией показано положение зоны кристаллического роста, оптимизированной для выращивания кристаллов. При этом мощность, подводимая к нагревательному элементу, составляет около 3 кВт, а температура в зоне роста 1120°C . Температурный градиент в ростовой зоне для изготовленного теплового узла обычно составляет $50^{\circ}\text{C}/\text{см}$.

1.2.2.2 Система программного управления механизмом вытягивания кристалла из расплава

Как показывает мировой опыт выращивания кристаллических активных сред для приборов квантовой электроники, одним из определяющих оптическое качество кристаллов факторов является режим вытягивания кристалла из ростовой зоны (расплава), его стабильность и воспроизводимость. При этом оказываются весьма существенными

особенности построения системы перемещения штока, на котором закреплен тигель с кристаллом и применяемые при этом законы, по которым изменяется положение штока и тигля относительно нагревательного элемента. Для выращивания активированных кристаллов, предназначенных для использования в качестве активных лазерных сред, особую роль имеет распределение примеси вдоль кристалла, так как неоднородное ее распределение приводит к изменению фотохимических свойств активных элементов, способствует их локальному перегреву и последующему разрушению, обуславливает флуктуации показателя преломления и связанными с этим дополнительными неактивными потерями из-за эффектов рассеяния излучения и его деполяризации.

Для обеспечения желаемого распределения примеси в кристаллах, изучения и совершенствования технологии роста кристаллов при различных режимах перемещения штока (непрерывный, шаговый, колебательный и т.п.) применяется программируемый электропривод.

Блок-схема электропривода механизма перемещения штока и программатора приведена на рис.3. Схему электропривода образуют формирователь импульса выборки и три одинаковых схемы формирователей

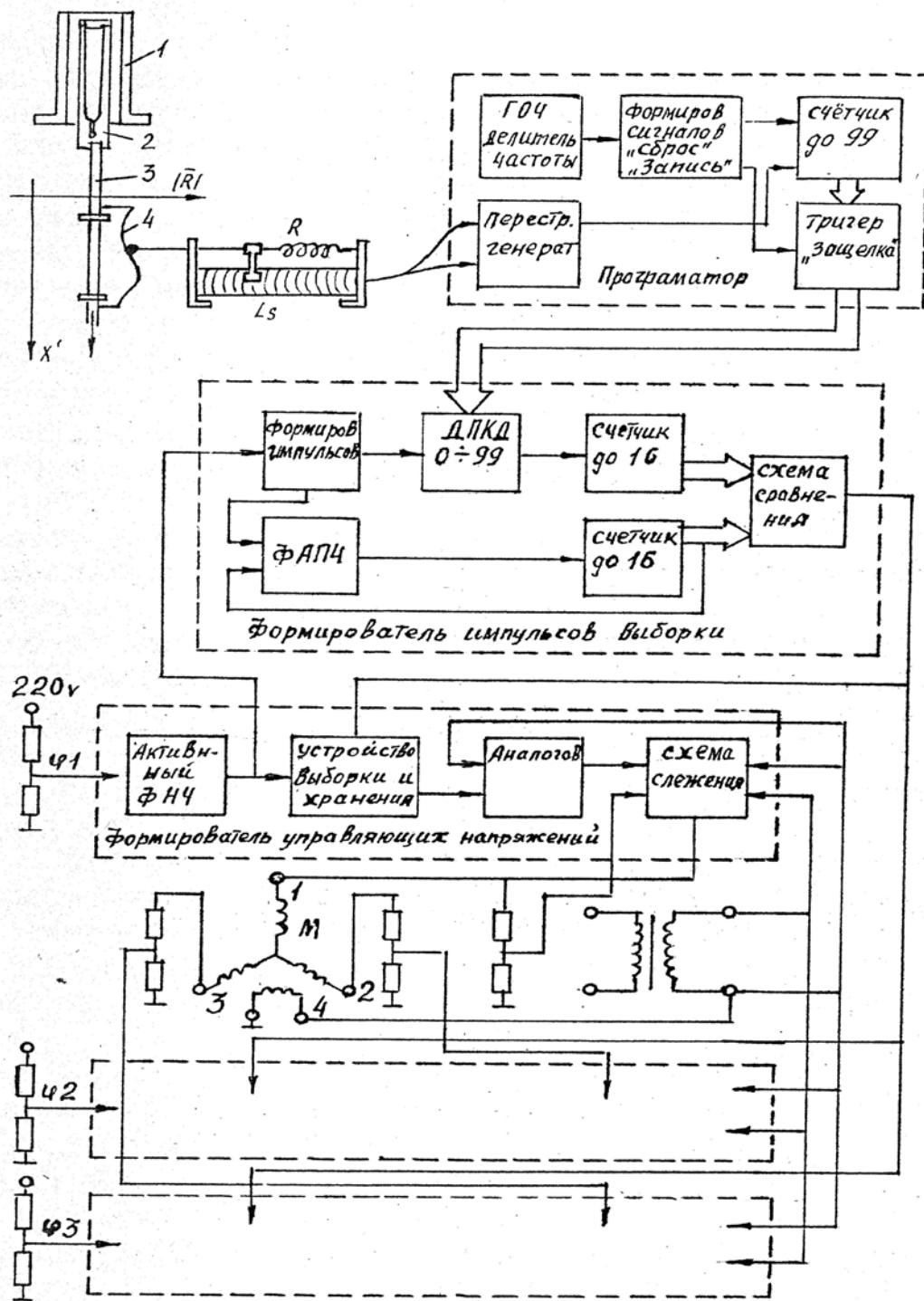


Рис. 3 Функциональная блок-схема электропривода механизма перемещения штока и программатора

управляющих напряжений. На обмотки двигателя типа сельсин требуется подавать следующие напряжения:

$$U_1 = 110 (\cos 2\pi 50 t) \cdot \cos(\Omega t) \quad ;$$

$$U_2=110 (\text{Cos } 2\pi 50 t) \cdot \cos(\Omega t+2/3\pi) ; \quad (1)$$

$$U_3=110 (\text{Cos } 2\pi 50 t) \cdot \cos(\Omega t-2/3\pi) ;$$

$$U_4=110 (\text{Cos } 2\pi 50 t) ;$$

где t – время, $\Omega=R \cdot A : R$ – скорость протяжки штока, A – константа. В первых трех выражениях второй множитель изменяется много медленнее, чем первый.

Принцип формирования требуемых напряжений состоит в следующем. Первый множитель описывает колебания в сети. Для управления сельсином необходимо сформировать сигнал вида второго множителя. Для этого формирователь импульса выборки вырабатывает короткий импульс, повторяющийся один раз за один период колебаний сети. Выборка перемещается относительно напряжений всех трех фаз сети. Напряжение промышленной сети для нормальной работы схемы понижается трансформатором до 5 В, фильтруется активными фильтрами нижних частот (ФНЧ) и поступает на вход устройства выборки-хранения (УВХ). Устройство выборки-хранения в момент прихода импульса выборки фиксирует значение напряжения трехфазной сети и хранит эту величину в течение периода колебаний сетевого напряжения (20 мс). Таким образом на выходе УВХ формируется ступенчатый сигнал, которым аппроксимирован второй член в уравнениях. В результате удастся оптимальным образом управлять движением штока.

1.2.3 Тигель

Тигель представляет собой графитовый цилиндр (рис. 4), внутренняя полость которого 3 имеет коническую форму для более легкого извлечения кристаллических образцов..

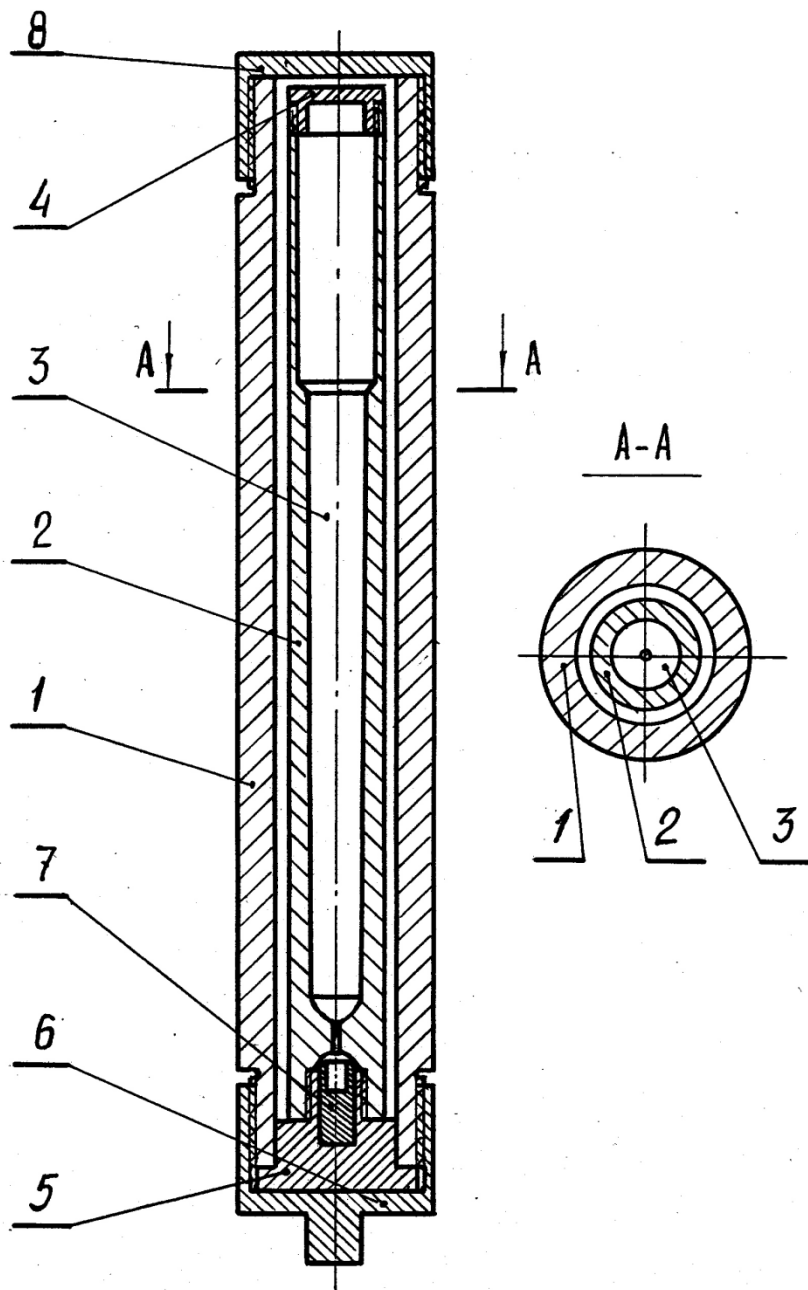


Рис 4 Конструкция тигля для выращивания фторидных кристаллов. 1 – наружный графитовый тигель, 2 – внутренний графитовый тигель, 3 – камера роста, 4 – крышка внутреннего тигля, 5 – днище внешнего тигля с пазами, 6 – нижняя крышка наружного тигля, 7 – камера для размещения «затравки», крышка наружного тигля

Для выращивания ориентированных кристаллов в нижней части тигля предусмотрена затравочная камера, которая соединяется с ростовой камерой через тонкий канал. В данной конструкции принципиально наличие зазора между внутренним и внешним тиглями. Как показали исследования, величина зазора не играет существенной роли, главное – отсутствие теплового контакта боковой и верхней поверхностей внутреннего тигля с

внешним тиглем. В такой конструкции ростового узла существенным образом перераспределяются потоки тепловой энергии в зоне кристаллизации и перераспределяются температурные градиенты на фронте кристаллизации, при этом роль радиальных составляющих градиентов резко уменьшается. Все это ведет к тому, что форма изотермы кристаллизации становится с высокой степенью приближения плоской, поскольку отвод всей тепловой энергии из зоны кристаллизации осуществляется строго в определенном направлении, а именно вдоль оси роста через днища внутреннего и внешнего тиглей. 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 кристаллов, а так же повышается производительность ростового оборудования.

Поскольку наружный и внутренний тигель соприкасаются только в донной части, то снижаются требования к соосности этих тиглей и, более того, появляется возможность размещения одновременно нескольких тиглей внутри одного наружного. В этом случае количество внутренних тиглей и их взаимное расположение в наружном тигле определяются их взаимными размерами, размерами нагревательных зон ростовых установок и требуемыми размерами кристаллов.

2. СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Согласно работе [5], $\text{Na}_{0,5-x}\text{R}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ – фаза переменного состава со структурой типа флюорита (твердый раствор). Среди кристаллических неорганических фторидных материалов сложного (многокомпонентного) химического состава фазы со структурой типа флюорита (CaF_2) занимают особое место по целому ряду параметров. Прежде всего, структурный тип CaF_2 стоит на первом месте по распространенности среди всех типов структур, в которых кристаллизуются фазы переменного состава в системах $\text{MF}_m - \text{RF}_n$ ($m < n \leq 4$), где M – щелочной, а R – редкоземельный элемент или иттрий.

Флюоритовую структуру имеют около половины известных фаз в указанных системах [5,6]. Кроме того, этот тип структуры допускает рекордные для химического класса фторидов нарушения стехиометрии. Последние обусловлены изоморфным введением во флюоритовую структуру катионов различной валентности.

2.1 Диаграмма состояния

При исследовании систем $\text{NaF} - \text{RF}_3$, согласно [7], выявлено, что во всех системах, начиная с PrF_3 , образуются кубические высокотемпературные фазы $\text{Na}_{0,5-x}\text{R}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ флюоритовой структуры. Характер плавления их меняется от инконгруэнтного (R = Pr - Gd) к конгруэнтному (R = Dy – Lu, Y), причем в системе с Tb очень близок к переходной точке от конгруэнтного к инконгруэнтному плавлению. При уменьшении ионного радиуса R^{3+} состав точки максимума на кривых плавления смещается (от 64 мол. % TbF_3 до 58 мол. % LuF_3) в сторону меньших концентраций RF_3 , как и область гомогенности флюоритовых фаз. При понижении температуры флюоритовые фазы распадаются по эвтектоидной схеме с выделением низкотемпературных

гагаринитовых фаз. Устойчивость к распаду максимальна для образцов составов, близких к составам эвтектоидов (в частности, около 64 мол. % TbF_3 и DyF_3 , около 60 мол. % ErF_3 и YF_3), и повышается при уменьшении ионного радиуса лантанида.

Группа флюоритовых фаз $Na_{0,5-x}R_{0,5+x}F_{2+2x}$, образующихся в средней области составов систем $NaF - RF_3$, насчитывает 13 представителей с $R = Y, Pr - Lu$ [7]. Диаграмма состояния «состав-температура» системы $NaF - YF_3$ представлена на рис. 4 (по данным [5]).

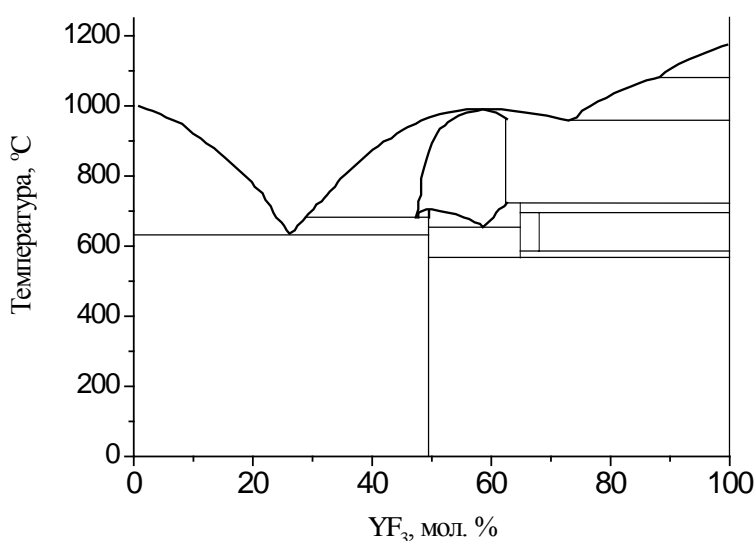


Рис. 4 Диаграмма состояния «состав-температура» системы $NaF - YF_3$ (по данным [5]).

В химическом и структурном аспекте специфика соединений $Na_{0,5-x}R_{0,5+x}F_{2+2x}$ состоит в том, что они образуются в системах, ни один из компонентов которых не имеет флюоритовой структуры. Флюоритовая структура образуется в средней области составов, используя в качестве «строительного материала» катионы, сильно различающиеся по валентности (Na^+ и R^{3+}). Статистическое распределение их во флюоритовой структуре, возникающее при высоких температурах, сменяется дифференциацией Na^+ и R^{3+} по различным кристаллографическим позициям при понижении температуры. Результатом являются многочисленные упорядоченные фазы с производной от флюорита структурой [5]. Таким образом, окружение ионов

R^{3+} оказывается не постоянным, что приводит к значительному распределению величины кристаллического поля, действующего на R^{3+} . Кроме того, позиция R^{3+} оказывается статистически распределенной по объему кристалла. Это приводит к статистическому распределению величины кристаллического поля вокруг ионов R^{3+} , что является причиной уширения их спектральных линий.

В кристалле $Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}:R^{3+}$ ($NYF:R^{3+}$) активаторные ионы R^{3+} занимают позицию трехвалентного иона Y^{3+} [5]. По данным работ [8-10] симметрия окружения ионов Y^{3+} , а, следовательно, и окружения ионов R^{3+} – тетрагональная C_{4v} .

2.2. Структурные особенности кристалла NYF

Монокристаллы NYF представляют собой нестехиометрические твердые растворы. По данным [5,10], эти соединения являются однофазными и обладают кубической решеткой флюорита. Параметр элементарной ячейки $a=5,508\pm 0,003 \text{ \AA}$, [11]. Решетка флюорита представлена на (рис. 1.2). Позиции 4a в углах и центрах граней куба заняты катионами. Позиции 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) заняты анионами. Позиции 4b в серединах ребер и центре куба остаются незанятыми. В структуре флюорита катионы расположены по закону плотнейшей кубической упаковки. Окружение ионов фторов (позиция 8c) тетраэдрическое, а окружение вакантных позиций (4b) октаэдрическое.

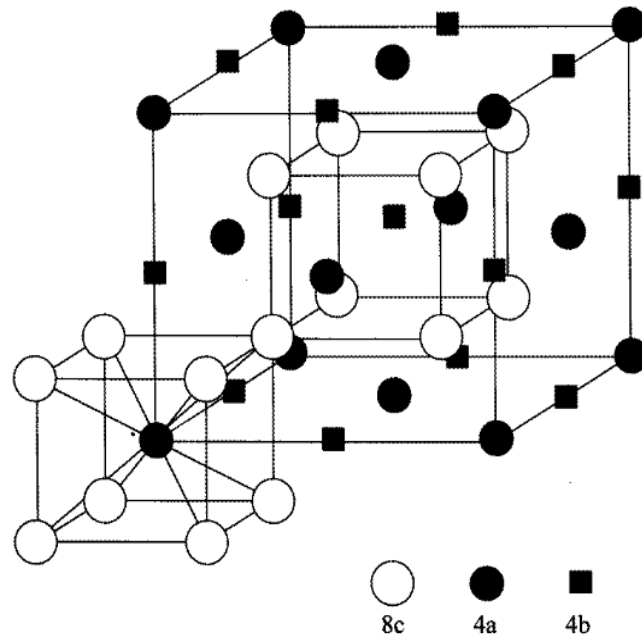


Рис. 5 Фрагмент кристаллической решетки флюорита

По данным [12], твердые растворы $\text{Na}_{0,5-x}\text{R}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ характеризуются максимальным различием валентностей взаимозамещающих катионов Na^+ и R^{3+} , среди известных нестехиометрических фаз со структурой флюорита, образующихся во фторидных системах. Если сравнивать флюоритовые фазы $\text{Na}_{0,5-x}\text{R}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ с хорошо известными флюоритовыми фазами $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), то содержание редкоземельных элементов в последних гораздо выше. Однако при гетеровалентных катионных замещениях в кристаллах нестехиометрических флюоритовых твердых растворов статистическое распределение катионов также подчиняется закону плотнейшей кубической упаковки. Это происходит за счет образования структурных дефектов в анионной подрешетке (вакансии фтора в основных позициях и внедренные атомы фтора в междуузельных позициях).

В работе [13] проведены рентгенографические исследования монокристаллов $\text{Na}_{0,39}\text{Y}_{0,61}\text{F}_{2,22}$. Повторное рентгено- и нейтронографическое исследование того же кристалла проведено в работе [14]. По результатам этих работ установлено, что в кристалле имеются три различные позиции атомов F: 1) основная позиция 8c; 2) дополнительная позиция 48i с координатами $(1/2, u, u)$: $u=0,132$ на осях симметрии второго порядка; 3)

релаксированная позиция 32f с координатами (w, w, w): w=0,29 – смещение атомов F из основной позиции 8c вдоль осей симметрии третьего порядка.

По данным работ [16,17] в твердых растворах $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($x=0..0,14$) происходит образование кубооктаэдрических кластеров типа $\text{Y}_6\text{F}_{36-38}$. В работах [18-20] при моделировании флюоритоподобных сверхструктур говорится о том, что кубооктаэдрические кластеры типа $\text{Y}_6\text{F}_{36-38}$ входят как основной структурный элемент в кластеры типа $\text{M}_8\text{Y}_6\text{F}_{68-69}$ (рис. 1.3).

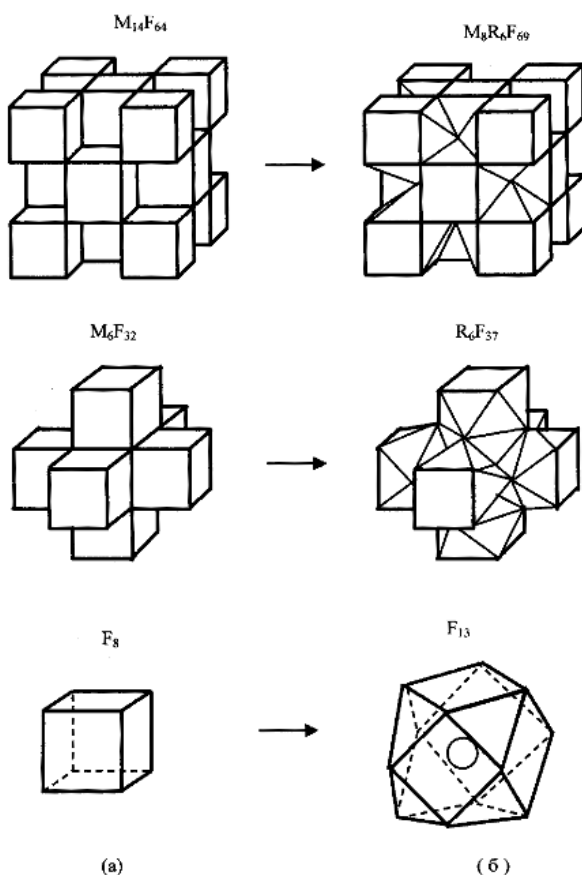


Рис. 6. Структурные фрагменты в полиэдрическом представлении: **а** – фрагмент $\text{M}_{14}\text{F}_{64}$, содержащий ядро M_6F_{32} и пустой куб F_8 ; **б** – фрагмент $\text{M}_8\text{R}_6\text{F}_{69}$, содержащий ядро R_6F_{37} и объемноцентрированный кубооктаэдр F_{13} .

Для гипотетической флюоритовой матрицы $\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_2$ (MF_2) можно выделить флюоритовый фрагмент $\text{Na}_7\text{Y}_7\text{F}_{64}$ ($\text{M}_{14}\text{F}_{64}$). Схему гетеровалентных замещений в кристаллической решетке флюоритовых твердых растворов $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ можно записать в виде:



где ионы фтора F^- располагаются в периферии кластеров $Na_8Y_6F_{69}$ (вне их ядра Y_6F_{37}). Эти междоузельные ионы фтора F^- являются наиболее вероятными структурными дефектами, определяющими анионную проводимость в кристаллах $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$. Кристаллическую структуру нестехиометрических фторидов $Na_{0,5-x}Y_{0,5+x}F_{2+2x}$ можно представить в виде состоящей из хаотически взаиморасполагающихся кластеров R_6F_{37} и сильно искаженных флюоритоподобных участков $Na_6F_{32-\delta}$ (δ - число вакансий во флюоритовом фрагменте).

2.3. Физические свойства кристалла NYF

Кристалл NYF известен достаточно давно. За это время был изучен ряд его физических свойств.

Так кристалл NYF хорошо известен как оптический материал, который используется как матрица основа активных элементов лазеров и оптических материалов. В работах [21-23] сообщается о получении лазерной генерации на ионах Nd^{3+} в кристалле NYF в области 1,04 – 1,07 мкм. В работе [24] приводятся данные о получении генерации в двухмикронном диапазоне на ионах Ho^{3+} при соактивации ионами Er^{3+} и Tm^{3+} . Также имеются работы, в которых сообщается об использовании нанопорошков кристалла NYF, активированного ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , в качестве апконверсионных материалов действующих с высокой эффективностью [25].

Кристалл NYF также известен как ионный проводник. Так, в работах [15, 17] говорится об анионном характере проводимости кристаллов NYF. Значение фтор-ионной проводимости при 500 К составляет $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при этом значение энергии миграции ионов фтора составляет 0,805 эВ.

В работе [26,27] приведены результаты исследования радиационной стойкости кристаллов NYF. За величину радиационной стойкости в этой работе была принята величина D, при которой материал при толщине 10 мм

теряет до 10 % исходной прозрачности в диапазоне от коротковолновой границы поглощения до $\lambda \leq 700$ нм. Для кристалла NYF величина радиационной стойкости D составляет 10^6 рад.

Имеются также работы, в которых проводились оценки коэффициента распределения ионов РЗЭ в монокристалле NYF [28,29]. Оценка проводилась методами рентгеноструктурного анализа, рентгеноструктурного микроанализа и растровой электронной микроскопии. Так, для ионов цериевой подгруппы коэффициент распределения $K=0,85 \pm 0,02$ в интервале концентраций примеси до 30 ат. %; для ионов иттриевой подгруппы значение $K \sim 1$, т. е. возможна полная замена иттрия.

В работе [30] для кристалла NYF приведено значение предельной частоты фононного спектра порядка 600 см^{-1} , определенного из экспериментов по комбинационному рассеянию света.

На основе данных работы [5], была произведена оценка ширины запрещенной зоны кристалла NYF которая составила порядка 9 эВ.

По данным работы [31] был сделан вывод о том, что кристалл NYF более технологичен при выращивании, и при этом является лучшим оптическим материалом по сравнению с кристаллами простых фторидов, таких как NaF, CaF₂, BaF₂, так как у него более низкая температура плавления, более высокая плотность и отсутствует спайность. Именно это обстоятельство определило выбор данного материала для постановки лабораторной работы.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Целью лабораторных упражнений является получение знаний и практических навыков в области высокотемпературного синтеза кристаллов фторидов, активированных ионами трехвалентных редких земель. Данные навыки приобретаются на примере выращивания кристаллов состава $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$, активированного ионами Yb^{3+} . Поскольку данный лабораторный практикум сопряжен с использованием высокоактивных химических реагентов в совокупности с высокими температурами, а также ввиду значительной трудоемкости проведения экспериментов и высокой стоимости расходных материалов, все действия обучаемых разделены по времени: 1 часть лабораторной работы осуществляется ими в аудитории в выделенный для этого расписанием занятий промежуток времени, а 2 часть – выполняется в НИЛ Магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники КФУ в течение семестра во время, определенное сотрудниками группы выращивания фторидных кристаллов под их непосредственным контролем. Учитывая, что сам процесс выращивания кристаллов занимает, как правило, несколько суток, предусмотрено выполнение только одной лабораторной работы.

Упражнение 1. Расчет химического состава шихты для выращивания кристаллов $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Yb}^{3+}$

Целью настоящего упражнения является определение количества компонентов шихты, необходимого для выращивания кристалла $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$, активированного ионами Yb^{3+} с заданной концентрацией. Студентам предлагается самостоятельно, используя справочники, рекомендованную литературу или другие источники (включая интернет), рассчитать необходимое количество реактивов для выращивания 10 г. кристалла $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$, активированного ионами Yb^{3+} . При этом концентрация

активаторных ионов задается преподавателем в виде атомных процентов, весовых процентов или молярных процентов. Расчет представляется преподавателю в письменном виде с необходимыми пояснениями.

Упражнение 2. Приготовление шихты $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Yb}^{3+}$

Целью второго упражнения является приготовление шихты для выращивания кристаллов на основе результатов выполнения Упражнения 1. Для этого используются лабораторные электронные весы, имеющихся в НИЛ Магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники. Руководство по использованию лабораторных весов находится рядом с весами и предоставляется студенту по требованию.

Приготовленные навески химических реактивов представляются преподавателю для проверки.

Упражнение 3. Кристаллический синтез

Целью третьего упражнения является проведение эксперимента по выращиванию кристалла(ов) методом Бриджмена-Стокбаргера. До выполнения этого упражнения студент должен самостоятельно изучить методы выращивания кристаллов по Кирополосу, Бриджмену, Стокбаргеру, Чохральскому и Степанову и продемонстрировать свои знания преподавателю.

Затем, при участии преподавателя и сотрудника группы выращивания фторидных кристаллов или под их непосредственным контролем, компоненты шихты тщательно перемешиваются и загружаются в тигель.

Далее студент наблюдает за процедурой запуска ростовой установки, выхода ее на режим и протоколирует выполняемые действия и условия эксперимента. В случае необходимости предусмотрено участие студентов на

всем протяжении эксперимента по выращиванию кристаллов. Для этого в НИЛ МРС и КЭ организовано круглосуточное дежурство сотрудников.

По завершению процесса выращивания кристалла студент наблюдает за процедурой прекращения кристаллического синтеза. При этом он должен запротоколировать условия эксперимента и действия сотрудника лаборатории.

Итогом лабораторной работы должен быть выращенный кристалл заданного химического состава.

Контрольные вопросы

1. В чем основные отличия техники выращивания кристаллов фторидов по сравнению с кристаллами оксидов?
2. Какими критерии руководствуются исследователи при выборе материалов для конструкции узлов ростовой установки?
3. В чем преимущества и недостатки графита в качестве материала, из которого изготавливаются узлы ростовой установки?
4. Описать методы выращивания кристаллов?
5. Устройство тигля?
6. Назначение теплового экрана?
7. Устройство нагревателя?
8. Кристалло-химические особенности $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$?
9. Его диаграмма состояний?
10. Температурное поле внутри нагревателя.
11. Объяснить практическую процедуру выращивания кристаллов на основе запротоколированных условий эксперимента.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлениям "Техн. физика", "Электроника и микроэлектроника" и спец. "Микроэлектроника и твердотел. электроника" направления подгот. дипломир. специалистов "Электроника и микроэлектроника" / А. А. Блистанов .— М. : МИСИС, 2000 .— 430, [1] с. : ил. ; 21 .— кристаллы для лазерной, нелинейной и акустооптики .— Библиогр.: с.410-431 .— ISBN 5-87623-065-0, 1000
2. Основы химии: Учебник / В.Г. Иванов, О.Н. Гева. - М.: КУРС: НИЦ ИНФРА-М, 2014. - 560 с.: 60x90 1/16. (обложка) ISBN 978-5-905554-40-7, 400 экз. <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=421658>
3. Багдасаров Х.С., Высокотемпературная кристаллизация из расплава / "Физматлит"Издательство: 5-9221-0482-9ISBN: 2004Год: 147 стр. http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=48231
4. Багдасаров Х.С., Горяинов Л.А. Тепло- и массоперенос при выращивании монокристаллов направленной кристаллизацией / "Физматлит"Издательство: 978-5-9221-0806-5ISBN: 2007Год: 221 стр. http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=48245
5. Мочалов И.В. Выращивание оптических кристаллов. Часть 1. Конспект лекций / СПбНИУ ИТМО (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики), 2012, 75 стр. http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=43454
6. В.Н.Портнов, Е.В.Чупрунов. Возникновение и рост кристаллов. Нижний Новгород, Из-во Нижегородского университета, 2006
7. В.Н.Портнов, Е.В.Чупрунов. Кинетика и морфология дислокационного роста граней кристаллов из раствора. Нижний Новгород, Из-во Нижегородского университета, 2010

8. Федоров О.П. Процессы роста кристаллов: кинетика, формообразование, неоднородности. -Киев., Наукова думка,2010
9. Д. Эрентраут, Э. Мейсснер, М. Боковски. Технология выращивания кристаллов нитрида галлия. - Москва: Техносфера, 2011.
10. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. -М: Мир, 1974.
11. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. -Л: Недра, 1977.
12. Тимофеев В.А. Рост кристаллов из растворов - расплавов. -М: Наука, 1978.
13. Клубович В.В., Толочко Н.К. Методы выращивания кристаллов из растворов. -Минск: Наука и техника, 1991.
14. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. -Л: Наука, 1976

ЦИТИРУЕМАЯ В ПОСОБИИ ЛИТЕРАТУРА

1. Tammann J. Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig, 1903.
2. Loewenstein E. Z. Anorg. Chem., v. 154, p.173, 1926.
3. Helberger H. Z. Elektrochem., v.30, p.435, 1924.
4. Kroll W.J., Schlechten A.W. and Yerkes L.A. Trans. Electrochem. Soc., v.89, p.317, 1946
5. Федоров, П. П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов [Текст] / П. П. Федоров // Журнал неорганической химии. – 1999 – Т. 44, № 11. – С. 1792–1818.
6. Соболев, Б. П. Многокомпонентные монокристаллические фторидные материалы (синтез, структура, свойства) [Текст] / Б. П. Соболев // VII Всесоюз. конф. по росту кристаллов. Расш. тез. – М., 1988. – Т. III. – С.158.
7. Thoma, R. E. Sodium fluoride-lanthanide trifluoride systems [Text] / R. E. Thoma, H. Insley, G. M. Hebert // Inorgan. Chem. – 1966. – V.5, №7. – P. 1222–1229.
8. Каримов, Д. Н. Рост и спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов $\text{Na}_{0,4}(\text{Y,R})_{0,6}\text{F}_{2,2}$ (R – редкоземельные ионы) в коротковолновом диапазоне длин волн [Текст] : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / Каримов Денис Нуриманович. – М., 2002. – 147 с.
9. Tkachuk A. M., Ivanova S. E., Joubert M.F. Luminescence self-quenching from $4\text{F}_{3/2}$, $2\text{P}_{3/2}$ and $4\text{D}_{3/2}$ neodymium levels in double sodium- yttrium fluoride crystals// J. Luminescence. – 2001. – V. 94-95. – P. 343–347.
10. Blistanov, A. A. Peculiarities of the growth of disordered Na, R-fluorite (R = Y, Ce–Lu) single crystals [Text] / A. A. Blistanov, S. P. Chernov, D. N. Karimov, T. V. Ouvarova // Journal of Crystal Growth. – 2002. – №237-239. – P. 899-903.

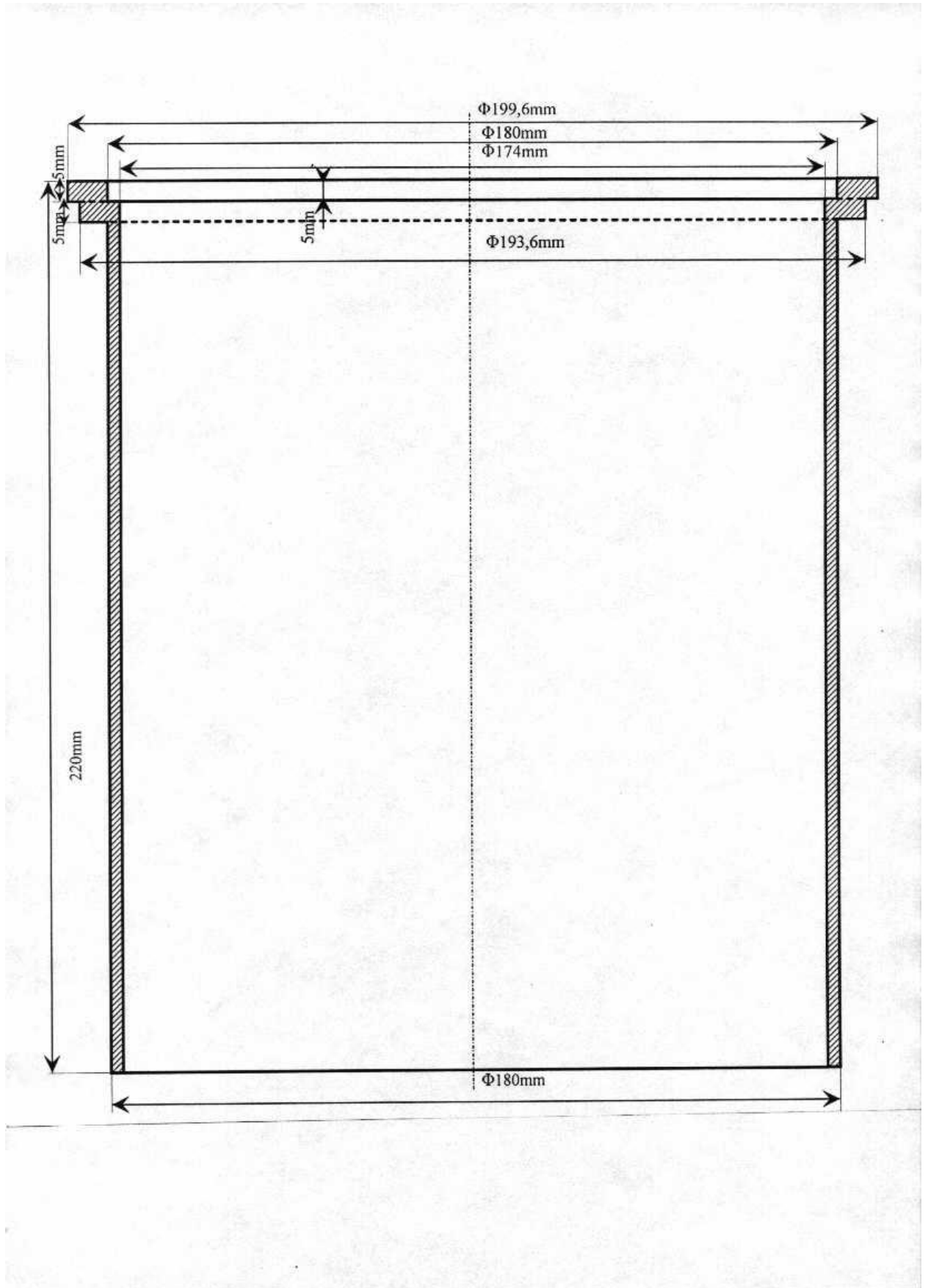
11. Collombet, A. Spectroscopie de cristaux dopés par l'ion Nd^{3+} et étude de leurs potentialités pour la réalisation de sources laser à solide UV accordables [Texte] : thèse du diplôme de doctorat / Annabelle Collombet. – Lyon 1, 2003.– 135 p.
12. Соболев, Б. П. Рост кристаллов [Текст] / Б. П. Соболев М. // Наука – Т.18. – 1990. – С. 233.
13. Соболев Б. П. Химия монокристаллических фторидных материалов переменного состава в системах MFm-RFn // Ж. Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1991. – Т. 36. – № 6. – С. 726–752.
14. Pontonnier L., Patrat G., Leonard G. et al. An approach to the local arrangement of the fluorine atoms in the anionicconductors with the fluorite structure $\text{Na}_{0,5-x}\text{R}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ // Solid State Ionics. – 1983. – V.9-10. – Part 1. –P. 549–554.
15. Журова Е. А. Особенности дефектной структуры кристаллов $\text{Na}_{0,39}\text{Y}_{0,61}\text{F}_{2,22}$ / Журова Е. А., Максимов Б. А., Хал С., Вильсон С. С., Соболев Б. П., Симонов В. И.// Кристаллография. – 1997. – Т. 42. – № 2. – С. 277–282.
16. Тошматов А. Д., Аухадиев Ф. Л., Терпиловский Д. Н., Дудкин В. А., Кораблева С. Л., Ливанова Л. Д. ЯМР ^{19}F и ионная подвижность в твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{1+2x}$ // Физика твердого тела. – 1990. – Т. 32. – № 9. – С. 2563–2569.
17. Сорокин, Н. И. Анионная проводимость монокристаллов $\text{Na}_{0.5-x}(\text{R}, \text{R}^*)_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{R}, \text{R}^*=\text{PЗЭ}$) с дефектной структурой типа флюорита [Текст] / Н. И. Сорокин, А. А. Быстрова, Е. А. Кривандина, П. П. Федоров, Б. П. Соболев // Кристаллография. – 1999. – Т.44, №1. – С. 128–132.

18. Kaminskii, A. A. Modern developments in the physics of crystalline laser materials [Text] / A. A. Kaminskii // Phys. stat. sol. (a) – 2003. – V. 200, №2. – P. 215–296.
19. Мурадян Л. А., Максимов Б. А., Симонов В. И. Атомное строение нестехиометрических фаз флюоритового типа// Координационная химия. – 1986. – Т. 12. – № 10. – С. 1398–1403.
20. Сорокин Н. И. Анионная проводимость монокристаллов $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{R}=\text{Dy}-\text{Lu}$, Y ; $x=0,1$) со структурой типа флюорита [Текст] / Н. И. Сорокин, А. К. Иванов-Шиц, Л. Л. Вистинь, Б. П. Соболев // Кристаллография. – 1992. – Т.37, №2. – С. 421–426.
21. Казанский С. А., Исследование кластеров из редкоземельных ионов и иттрия в кристаллах типа флюорита методом оптически детектируемого ЭПР// Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1989. – С. 110–126.
22. Chou, H. CW tunable laser emission of $\text{Nd}^{3+}:\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{Y}_{2.2}$ [Text] / H. Chou , P. Alberts, A. Cassanho, Jenssen H. P. // Springer Series in Optical Sciences. – 1986. – V. 52, №2. – P. 322–327.
23. Багдасаров, Х.С. Оптический квантовый генератор на основе кубических кристаллов $5\text{NaF}\cdot 9\text{YF}_3 - \text{Nd}^{3+}$ [Текст] / Х.С. Багдасаров, А. А. Каминский, Б. П. Соболев // Кристаллография. – 1968. – Т. 13, №5. – С. 900–901.
24. Абдулсабиров, Р.Ю. Спектроскопия и вынужденные излучения разупорядоченного кристалла $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, активированного ионами Nd^{3+} [Текст] / Р. Ю. Абдулсабиров, М. А. Дубинский, С. Л. Кораблева, В. В. Семашко // Тезисы докладов IX Всесоюз. симпоз. по спектроскопии кристаллов, активированных ионами РЗ и переходных металлов. – Л.,1990. – С.188.

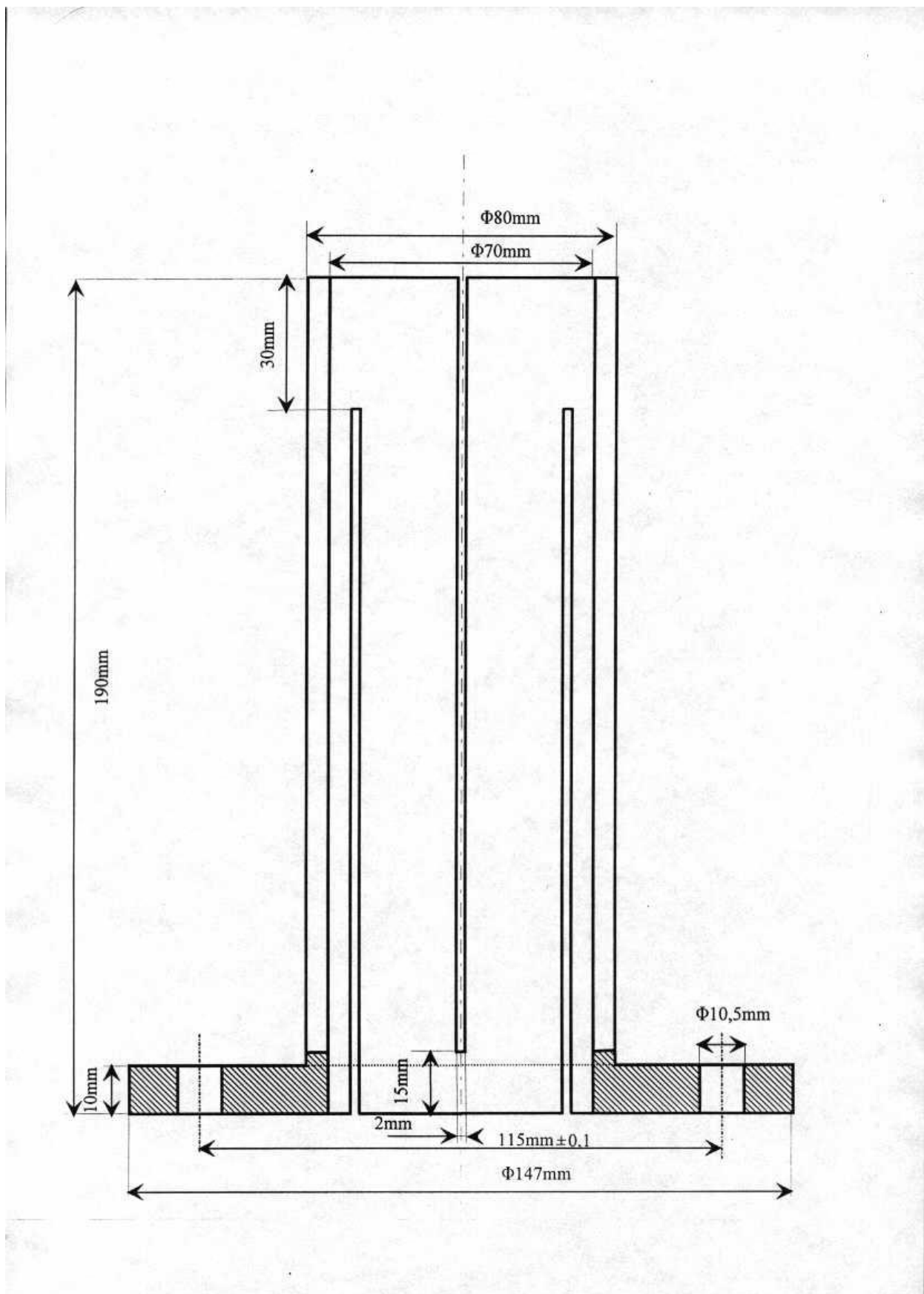
25. Huang, M. Synthesis of Yb³⁺/Er³⁺ co-dopants sodium yttrium fluoride up-conversion fluorescence materials [Text] / M. Huang, F. Meng // Luminescence. – 2005. – V.20. – P. 276–278.
26. Васильченко, В. Г. Новые оптические многокомпонентные монокристаллические среды на основе фторидов металлов. II. Радиационная устойчивость, световыход и временные характеристики люминесценции некоторых многокомпонентных сцинтилляторов на основе фторидов тяжелых металлов [Text] / В. Г. Васильченко, Ю. Д. Мотин, Ю. А. Кречко // Неорганические материалы. – 1993. – Т.29, №6. – С. 739–755.
27. Васильченко, В.Г. Исследование радиационной стойкости новых оптических материалов [Текст] / В. Г. Васильченко, С. И. Купцов, А. С. Соловьев, И. И. Бучинская, А. А. Быстрова, З. И. Жмурова, Е. А. Кривандина, Б. П. Соболев, Ю. А. Кречко, Ю. Д. Мотин, А. В. Антипов // Приборы и техника эксперимента. – 1995. – №4. – С. 36–47.
28. Заморянская, М. В. Исследование состава и катодолюминесценции кристаллов некоторых двойных фторидов, активированных редкоземельными ионами [Текст] / М. В. Заморянская, М. А. Петров, Т. С. Семенова // Неорганические материалы. – 1998. – Т.34, №6. – С. 752–757.
29. Заморянская, М. В. Люминесценция кристаллов двойных фторидов натрия-иттрия, активированных редкоземельными ионами [Текст] / М. В. Заморянская, Л. Г. Морозова, А. В. Полетимова, М. А. Петрова, И. Г. Подколзина, Т. С. Семенова, А. М. Ткачук // Журнал прикладной спектроскопии. – 1991. – Т.55, №6. – С. 1010–1013.
30. Иванова, С. Э. Спектроскопическое исследование активированных неодимом кристаллов двойного фторида натрия-иттрия Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2} – Nd³⁺ [Текст] / С. Э. Иванова, А. М. Ткачук, М. Ф. Жубер, Я. Гийо, С. Ги // Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т.89, №4. – С. 587–600.

31. Кривандина, Е. А. Рост и некоторые свойства монокристаллов $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Dy-Lu}$; $x=0,1$ и $0,15$) с флюоритовой структурой [Текст] / Е. А. Кривандина, А. А. Бастрова, Б. П. Соболев, А. Ф. Константинова, И. Т. Улуханов, Т. М. Глушкова, Д. Ф. Киселев, А. П. Штыркова // Кристаллография. –1992. – Т.37, №6. – С. 1523–1534.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



Приложение 1.1 Конструкция теплового экрана



Приложение 1.2 Конструкция графитового резистивного нагревателя