

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ**

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШЕХОВЦОВ ОЛЕКСІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК[548.5:546]:621.375.826:539.1.074.3

ДИСЕРТАЦІЯ

Технології отримання монокристалів боратів, ванадатів, вольфраматів та молібдатів для активних елементів лазерів з довжинами хвиль 1,06 і 1,5 мкм

05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О.М.Шеховцов

Науковий консультант:

Космина Мирон Богданович
доктор технічних наук,
старший науковий співробітник

Львів -2019

ЗМІСТ

Зміст	2
Перелік умовних скорочень	10
Вступ	12
Розділ 1. Сучасний стан розвитку твердотільних лазерів, матеріали активних середовищ	22
1.1 Тендеції розвитку лазерної техніки	22
1.2 Когерентне випромінювання 1,5-1,7 мкм	25
1.2.1 Матеріали для твердотільних лазерів діапазону 1,5-1,7 мкм	26
1.3 Лазери з активним середовищем, яке поєднує функції лазерної генерації та нелінійного перетворювача	29
1.3.1 Лазери з активним середовищем, яке поєднує функції лазерної генерації та помножувача частоти	30
1.3.2 Лазери з активним середовищем, яке поєднує функції лазерної генерації та ВКР перетворювача	31
1.4 Використання монокристалів для задач сцинтиляційної техніки та ядерної фізики	33
1.4.1 Боратні кристали – потенційні матеріали для реєстрації нейтронів.	33
1.4.2 Використання монокристалів для дослідження ядерних реакцій з великими періодами напіврозпаду	34
1.5 Напрями досліджень роботи	36
Розділ 2. Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних боратів для активних середовищ лазерів з довжинами хвиль 1,06 і 1,5 мкм	37
2.1 Обґрунтування вибору об'єктів дослідження по першому напрямку, стан та проблеми, які потребували вирішення	37
2.2 Особливості технології отримання кристалів	42

2.2.1 Отримання шихти для вирощування кристалів	42
2.2.2 Вирощування кристалів	43
2.3 Кристалічна структура кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)	48
2.3.1 Прибори і методики для дослідження кристалічної структури і її дефектів.	48
2.3.2 Особливості кристалічної будови $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)	50
2.4 Дефекти в кристалах	52
2.4.1 Методика визначення елементного складу кристалів	52
2.4.2 Хімічний склад кристалів подвійних боратів	53
2.4.3 Дефектна структура кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd)	55
2.4.4 Центри забарвлення в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y,Gd)	60
2.5 Механічні характеристики подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)	61
2.5.1 Метод вимірювання мікротвердості	61
2.5.2 Мікротвердість подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)	62
2.6. Теплофізичні характеристики подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)	63
2.6.1 Методики та обладнання для вимірювання теплопровідності.	63
2.6.2 Теплопровідність подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)	64
2.7 Наведене поглинання в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd)	66
2.8 Спектри комбінаційного розсіювання кристалів подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd)	68
2.9 Спектрально-кінетичні характеристики кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (RE = Y, Gd)	72
2.10 Характеристики активних елементів подвійних боратів	79

$\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (RE-Y,Gd) для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм.	
2.10.1 Стенд для дослідження лазерної генерації з ламповим накачуванням	80
2.10.2 Метод та обладнання для вимірювання променевої стійкості	82
2.10.3 Лазерні характеристики активних елементів на основі подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (RE=Y, Gd) для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм	83
2.11 Характеристики активних елементів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er,Yb}$ (RE = Y, Gd) для лазерів з довжиною хвилі 1,53 мкм	85
2.11.1 Методики та обладнання для дослідження спектрально-люмінесцентних характеристик кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er,Yb}$ (RE = Y, Gd)	85
2.11.2 Кінетика люмінесценції кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er,Yb}$ (RE = Y, Gd)	87
2.11.3 Перерізи поглинання та люмінесценції кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er,Yb}$ (RE = Y, Gd)	87
2.11.4 Визначення ефективності перенесення енергії від іонів ітербію на іони ербію в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er,Yb}$ (RE = Y, Gd)	94
2.11.5 Стенд для вимірювання лазерних характеристик з діодним накачуванням	96
2.11.6 Лазерні характеристики активних елементів на основі подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er,Yb}$ (RE-Y,Gd) для лазерів з довжиною хвилі 1,53 мкм	98
2.12 Висновки до розділу 2	100
Розділ 3. Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних ванадатів для активних середовищ лазерів з внутрірезонаторним множенням частоти	103
3.1. Обґрунтування вибору об'єктів дослідження по другому напрямку, стан та проблеми, які потребували вирішення	103

3.1.1 Особливості будови подвійних ванадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K)	106
3.1.2 Переваги подвійних ванадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K)	107
3.1.3 Проблеми, які потребували вирішення	107
3.2 Синтез і вирощування монокристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd, Nd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K)	108
3.3 Кристалічна структура монокристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd, Nd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K)	112
3.4 Дефекти в кристалах	113
3.4.1 Оптична прозорість кристалів	113
3.4.2 Хімічний склад вирощених кристалів.	115
3.4.3 Центри розсіяння в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd)	116
3.4.4 Структурна досконалість кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K)	119
3.5 Спектрально-кінетичні характеристики кристалів подвійних ванадатів, активованих Nd^{3+}	123
3.6 Спектрально-кінетичні характеристики кристалів подвійних ванадатів, активованих Yb^{3+}	129
3.6.1. Кристал $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$	129
3.6.2 Кристал $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$	131
3.6.3 Активаторні центри в кристалах	133
3.7 Теплофізичні характеристики подвійних ванадатів	134
3.7.1 Методики та обладнання для дослідження теплофізичних характеристик	135
3.7.2 Теплопровідність кристалів	135
3.7.3 Термодинамічні характеристики кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	139

3.8 Властивості кристалу $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	144
3.8.1 Хімічний склад	144
3.8.2 Спектрально-кінетичні характеристики	146
3.8.2 Комбінаційне розсіювання в кристалах подвійних ванадатів	149
3.8.2.1 Комбінаційне розсіювання в кристалі $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	149
3.8.2.2 Залежність комбінаційного розсіювання в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Nd, Gd) від тиску	152
3.9 Комбінаційне розсіювання в кристалах $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M = Li, K, Na)	154
3.10 Кристали твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ (x = 1, 3, 4)	163
3.10.11 Синтез шихти та вирощування кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$	163
3.10.12 Хімічний склад кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ (x = 1, 3, 4)	164
3.10.13 Методики та обладнання для дослідження кристалічної структури методом монокристалічної дифракції	166
3.10.14 Кристалічна структура кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$	167
3.10.15 Механічні характеристики кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ (x=0, 1, 3, 4)	172
3.11 Дослідження кристалів методом діелектричної спектроскопії	173
3.11.1 Методика та обладнання для вивчення діелектричних властивостей	173
3.11.2 Діелектричні властивості кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, чистих та з домішками Li і Mg	173
3.12 Вирощування кристалів із розплавів $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$	180
3.12.1 Вирощування та хімічний склад кристалів	181
3.13 Ефективність генерації другої гармоніки	184
3.13.1 Методика та обладнання для вивчення ефективності генерації	184

другої гармоніки в кристалах	
3.13.2 Ефективність генерації другої гармоніки в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd), $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M = Li, K, Na), твердих розчинах $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ і $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$	185
3.14 Лазерні характеристики активних елементів на основі кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7\text{:Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7\text{:Nd}$ для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм і можливістю внутрірезонаторного подвоєння частоти	188
3.15 Висновки до розділу 3	191
Розділ 4. Вдосконалення технології вирощування кристалів для активних середовищ ВКР лазерів	194
4.1. Обґрунтування вибору об'єктів дослідження по третьому напрямку, стан та проблеми, які потребували вирішення	194
4.2 Вирощування монокристалів твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$)	198
4.3 Вирощування монокристалів SrWO_4 і CaMoO_4	201
4.4 Точкові дефекти в кристалах твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ і PbWO_4 , PbMoO_4	204
4.4.1 Методи та обладнання для дослідження кристалічної структури і дефектів	205
4.4.2 Точкові дефекти в кристалах PbWO_4 і PbMoO_4	206
4.4.3 Точкові дефекти в кристалах твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$)	208
4.5 Методика виготовлення зразків	211
4.6 Раманівське розсіювання в кристалах SrWO_4 , CaMoO_4 , і $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$	214
4.6.1 Методика та обладнання для вивчення спектрів КР	214
4.6.2 КР в кристалах SrWO_4 і CaMoO_4	215
4.6.3 ВКР в кристалах $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$ при зовнішньому накачуванні	217

пікосекундними імпульсами	
4.7 Висновки до розділу 4	221
Розділ 5. Вирощування монокристалів складних оксидів для використання в сцинтиляційній техніці та ядерній фізиці	222
5.1 Сцинтиляційні характеристики боратних кристалів	222
5.1.1 Методики та апаратура для дослідження люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик	223
5.1.2 Вирощування кристалів LiB_3O_5 і $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	224
5.1.3 Сцинтиляційні характеристики кристалів LiB_3O_5 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ і $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ (RE-Y, Gd)	225
5.2 Сцинтиляційні прилади на основі кристала CdWO_4	229
5.2.1 Вирощування кристалів CdWO_4	230
5.2.2 Сцинтиляційні блоки детектування на основі кристалів CdWO_4	232
5.2.3 Портал, який суміщає функції металодетектора та радіаційного монітора на основі детекторів із монокристалів CdWO_4	235
5.3 Дослідження ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду методом сцинтиляційного болометра CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$	238
5.3.1 Обґрунтування вибору об'єктів дослідження	241
5.3.1.1 Кристал CaMoO_4	241
5.3.1.2 Кристал PbWO_4	241
5.3.1.3 Кристал PbMoO_4	242
5.3.1.4 Кристал $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$	243
5.3.2 Вирощування кристалів CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$	244
5.3.2.1 Вирощування кристалів CaMoO_4 і PbWO_4	244
5.3.2.2 Вирощування кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ з використанням	245

археологічного свинцю	
5.3.2.3 Вирощування кристалів $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$	248
5.3.3 Світловий вихід LY кристалів CaMoO_4 .	249
5.3.4 Вплив активації фтором на спектрально-люмінесцентні характеристики кристала PbWO_4	251
5.3.5 Характеризація кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$	254
5.3.6 Дослідження α -розпаду ізотопу ^{151}Eu за допомогою кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$	257
5.4 Висновки до розділу 5	262
Основні результати та висновки	264
Перелік посилань	269
Додаток 1. Лабораторний регламент № 73/11-17 «Вирощування монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd,Er,Yb}$ (RE – Y, Gd) для виготовлення активних елементів для лазерів з діодним накачуванням»	312
Додаток 2. Фотографії кристалів	322
Додаток 3. Металодетектор МДС-1.1Р	326
Додаток 4. Диплом про присудження премії НАН України, НАН Білорусі та Академії наук Молдови за цикл наукових праць	329
Додаток 5. Акт про використання результатів дисертаційної роботи в Інституті монокристалів НАН України	331
Додаток 6. Акт використання результатів дисертаційної роботи в Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Варшава (Польща)	333
Додаток 7. Акт використання результатів дисертаційної роботи в INFN - Laboratori Nazionali del Gran Sasso, Асерджі (Італія)	340
Додаток 8. Акт використання результатів дисертаційної роботи в Білоруському національному технічному університеті, Мінськ (Білорусь)	345

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ВКР – вимушене комбінаційне розсіяння
- КР - комбінаційне розсіяння
- РЗЕ – рідкісноземельний елемент
- RE – рідкісноземельний катіон
- РЕМ – растровий електронний мікроскоп
- ГДГ – генерація другої гармоніки
- ККД – коефіцієнт корисної дії
- ФЕП – фотоелектронний помножувач
- СЦ – сцинтиляційний елемент
- БД – блок детектування
- CZ – метод Чохральського
- TSSG – метод вирощування із розчину в розплаві
- RM – метод Рітвельда
- XDA – аналіз рентгенівської дифракції
- NDA – аналіз нейтронної дифракції
- YAG - $Y_3Al_5O_{12}$
- FWHM – ширина піка на напіввисоті
- dT/dz – температурний градієнт
- V – швидкість витягування
- ω - частота обертання
- a, b, c - параметри елементарної комірки
- – вакансія
- R_{RE} – іонний радіус рідкісноземельного катіона
- K – коефіцієнт поглинання
- ΔK – коефіцієнт наведеного поглинання
- E – енергія
- η_{sl} – диференціальний ККД лазерної генерації
- P – потужність

J – поріг оптичного пробою

ν - частота коливання

λ – довжина хвилі

τ - час

ρ - густина

$\sigma_{\text{погл}}$ – переріз поглинання

$\sigma_{\text{ем}}$ – переріз люмінесценції

C – концентрація

I – інтенсивність

в.о. – відносні одиниці

$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ – ефективність ГДГ у порівнянні з кварцовим еталоном

H_v – мікротвердість

T – температура

D – оптична густина

ε – діелектрична проникненість

LY – світловий вихід

Z_{eff} – ефективний атомний номер

ВСТУП

Згідно щорічних оглядів ринку лазерів, опублікованих в журналі «Laser Focus World» [1], доля твердотільних лазерів, які генерують випромінювання в різних спектральних діапазонах і використовуються для телекомунікації медицини, вимірювання відстані, спектроскопії, в засобах дистанційного контролю та діагностики, та інших щорічно зростає. Це стимулює пошук нових ефективних активних кристалічних середовищ для твердотільних лазерів та обумовлює використання відомих фізичних ефектів для вдосконалення та розширення функціональних характеристик лазерних приладів.

Виходячи з технічних вимог, що висуваються до активних середовищ твердотільних лазерів різного призначення, спектрального діапазону і потужності, на сьогоднішній день немає жодного матеріалу, який би задовольнив всі потреби розробників лазерного обладнання. Вибір активного середовища лазерного пристрою залежить від сукупності характеристик матеріалу. Серед них можуть бути не тільки функціональні характеристики, що забезпечують ефективність роботи пристрою, а й такі параметри, як вартість матеріалу, можливість його масового виробництва, токсичність технологічного циклу і відтворюваність характеристик матеріалу.

Розроблення матеріалів для активних середовищ лазерів, які генерують когерентне випромінювання в безпечному для ока людини діапазоні, тобто на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм, є актуальною проблемою. Одне із рішень цієї проблеми – це безпосередня генерація на цих довжинах хвиль з використанням переходу ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ іона Er^{3+} . Традиційні лазерні кристали демонструють низьку ефективність генерації в цьому діапазоні. Оптимальним матеріалом активного середовища комерційних лазерів с довжинами хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм є фосфатне скло, активоване Er^{3+} , яке має ряд принципових обмежень. Низька теплопровідність фосфатного скла (0,80 - 0,85 Вт/м К) обумовлює низький поріг теплового руйнування, процеси

рекристалізації призводять до деградації функціональних характеристик активного елемента з часом. Таким чином, актуальність пошуку нових матеріалів, які би могли поєднати ефективну генерацію в діапазоні $\lambda \geq 1,5$ мкм та хороші фізико-хімічні характеристики (відсутність гігроскопічності, високу теплопровідність та інші), також, не викликає сумніву. В якості об'єкту досліджень по першому напрямку були вибрані сполуки подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd), які, з точки зору кристалічної будови, займають проміжне положення між традиційними лазерними кристалами $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ і YVO_4 з кристалічними структурами сингоній вищої і середньої симетрії, та аморфними середовищами (стеклами). На початок роботи існували проблеми з вирощуванням кристалів високої оптичної якості, інформація про лазерну генерацію на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм була відсутня.

Використання нелінійних перетворювачів в лазерах дозволяє розширити спектральний діапазон генерації лазера. При цьому важко, що би активне середовище виконувало також і функцію нелінійного перетворювача. В таких лазерах не потрібно застосовувати фокусування випромінювання, що дозволяє більш повно використовувати обсяг нелінійного кристала. Заміна двох елементів всередині резонатора одним краща для підвищення загальної надійності пристрою, для полегшення юстування, зменшення Френелівських втрат. При цьому зникає необхідність фазування хвиль в зазорах між елементами. Таким чином, пошук нових матеріалів, які би суміщали ефективну лазерну генерацію та нелінійне перетворення, також, є актуальною задачею.

В якості об'єкта дослідження по другому напрямку були вибрані сполуки подвійних ванадатів зі структурою мінералу «вітлокіт», які мають високу нелінійність другого порядку. На початок роботи оптична якість вирощених кристалів робила неможливим їх використання в нелінійній оптиці, а лазерна генерація не була отримана для жодного з них. Таким чином, другий напрям пов'язаний з розробленням технології вирощування

перспективних монокристалів подвійних ванадатів високої оптичної якості, яка обумовить ефективну лазерну генерацію ($\lambda=1,06$ мкм) та нелінійне перетворення за рахунок подвоєння частоти генерації.

Інше рішення проблеми генерації когерентного випромінювання на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм полягає в використанні нелінійно-оптичного перетворювача випромінювання неодимових лазерів. Для такої задачі перспективними є кристали, які суміщають ефективну лазерну генерацію на переходах іона Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$) та ефективну конвертацію випромінювання внаслідок вимушеного комбінаційного розсіювання (ВКР) на коливаннях аніонних груп [2]. Тому, з метою вдосконалення функціональних характеристик і підвищення ефективності ВКР перетворення, в якості об'єктів досліджень були обрані тетрагональні кристали вольфраматів і молібдатів з двовалентними катіонами.

Таким чином, основні зусилля були сконцентровані на: розробленні технології вирощування монокристалів подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb},\text{Er}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) для активних середовищ лазерів з довжиною хвилі 1,53 мкм; розробленні технології вирощування монокристалів подвійних ванадатів зі структурним типом «вітлокіт» для активних середовищ лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм і можливістю внутрірезонаторного подвоєння частоти генерації; вдосконаленні функціональних характеристик активних елементів ВКР лазерів на основі тетрагональних кристалів вольфраматів і молібдатів; визначення можливості використання кристалів боратів, вольфраматів і молібдатів для вирішення задач ядерної фізики і застосувань в сцинтиляційній техніці.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у відповідності до основних наукових напрямів Інституту монокристалів НАН України в рамках виконання наукових програм, тем і конкурсних проектів:

Державна цільова науково-технічна програма «Розробка і освоєння мікроелектронних технологій, організація серійного випуску приладів і

систем на їх основі на 2008-2011 роки», проект «Створення мікроелектронних приладів для сфери охорони здоров'я, моніторингу (зокрема ядерного) навколишнього природного середовища, запобігання тероризму» (Шифр «Прометей-1», 2008-2011, № держреєстрації 0108U004819); цільова програма наукових досліджень ВФТПМ НАНУ «Фундаментальні проблеми створення матеріалів з наперед заданими властивостями, методів їх з'єднання і обробки», проект «Нові лазерні матеріали на основі монокристалів вольфраматів та молібдатів для ВКР-лазерів і монокристалів групи $A^{IV}V^{VI}$ для лазерів середньої ІЧ-області» (Шифр «Фонон», 2007-2011, № держреєстрації 0107U000859); цільова програма наукових досліджень ВФТПМ НАНУ «Фундаментальні проблеми створення матеріалів з наперед заданими властивостями, методів їх з'єднання і обробки», проект «Створення нових матеріалів для лазерної та сцинтиляційної техніки на основі кристалів складних оксидів ванадатів та сполук групи $A^{IV}V^{VI}$ » (Шифр «Фреон», 2012-2016, № держреєстрації 0112U000781); проект відомчої тематики НАН України «Монокристали подвійних боратів для лазерів ближнього ІЧ-діапазону з перестроюванням частоти генерації» (Шифр «Суна», 2014-2016, № держреєстрації 0114U003154); спільний україно-білоруський проект Державного фонду фундаментальних досліджень України та Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень «Нові моно- та полікристалічні матеріали, активовані іонами РЗЕ для використання в лазерній техніці» (Шифр "Шуя", 2011-2012, № держреєстрації 0112U003566); спільний україно-білоруський проект Державного фонду фундаментальних досліджень України та Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень «Монокристали складних оксидів: отримання, нелінійно-оптичні властивості та використання в лазерних системах» (Шифр "Кереть", 2013-2014, № держреєстрації 0113U005249); спільний україно-білоруський проект Державного фонду фундаментальних досліджень України та Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень «Нові лазерні і нелінійно-оптичні середовища на основі кристалів

подвійних боратів і твердих розчинів вольфраматів і молібдатів» (Шифр "Черемош", 2016-2017, № держреєстрації 8116U008103).

Мета роботи – розроблення технологій вирощування монокристалів подвійних ортоборатів і ортованадатів, вольфраматів, молібдатів для виготовлення елементів активних середовищ лазерних приладів, які працюють на довжинах хвиль 1,06 мкм і 1,53 мкм.

Для досягнення мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити особливості твердофазного синтезу сполук складних оксидів для вирощування кристалів, визначити умови вирощування кристалів за методом Чохральського, чистих і активованих різними домішками.
- дослідити кристалічну структуру, визначити дефекти та встановити фактори, які призводять до їх утворення в залежності від складу сполуки, концентрації домішки та умов вирощування.
- провести комплексне дослідження діелектричних, теплофізичних, оптичних та механічних властивостей, дослідити ефективність лазерної генерації та інші функціональні характеристики вирощених монокристалів.

Об'єкт досліджень – розплави та монокристали подвійних боратів та ванадатів, вольфраматів, молібдатів, номінально чисті та з різними домішками.

Предмет досліджень процеси фазоутворення складних оксидних сполук, кристалічна структура та механізми формування дефектів в монокристалах, діелектричні, теплофізичні, оптичні та механічні властивості, лазерні та сцинтиляційні характеристики кристалів.

Методи дослідження – методи рентгенівської дифракції, електронна мікроскопія, імпедансна та оптична спектроскопія, методи та методики для визначення механічних, теплофізичних, лазерних та сцинтиляційних характеристик кристалів.

Наукова новизна. Вперше отримано такі наукові результати.

1. Запропонована технологія вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd, Nd), яка базується на багатоступінчатому твердофазному синтезі

- сполук $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) в результаті декомпозиції карбонату лужно-земельного елемента та борної кислоти в інтервалах температур 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C тривалістю 10-12 годин для кожного температурного інтервалу. Отримана шихта стехіометричного складу забезпечує кристалізацію до 70% розплаву при використанні метода Чохральського та відсутність домішкових фаз і центрів забарвлення в кристалах.
2. Із вирощених запропонованою технологією кристалів подвійних ортоборатів виготовлені активні елементи на яких вперше отримана лазерна генерація на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм. На основі активних елементів створено макети лазерів з діодним накачуванням, які працюють на довжині хвилі 1,53 мкм з ККД лазера 12-13% та вихідною потужністю до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації. Для активних елементів виготовлених із кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ вперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм при ламповому накачуванні.
 3. В технології вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) вперше здійснено повне заміщення рідкісноземельного катіона (Y або Gd) в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ на Nd. Методом Чохральського вирощено новий монокристал $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ – перспективний для мікролазерів, розшифрована його кристалічна структура. Для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) розраховані ймовірності заповнення 3-х кристалографічних позицій в кристалічній решітці катіонами Ca і RE залежно від іонного радіуса RE^{3+} .
 4. Вперше розроблена технологія вирощування кристалів подвійних ортованадатів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і з використанням активних елементів із цих кристалів при ламповому накачуванні отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм з диференціальним ККД 0,99%, що знаходиться на одному рівні з

комерційними кристалами ітрій-алюмінієвого гранату $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ при аналогічному тестуванні.

5. Вперше методом Чохральського вирощені нові нецентросиметричні монокристали $Ca_9Nd(VO_4)_7$, $Ca_{10}M(VO_4)_7$ ($M - Li, Na, K$) та $Ca_{10,5-x}Pb_x(VO_4)_7$ ($x=1,8; 3,5; 4,9$), які розширюють номенклатуру лазерних та нелінійно-оптичних матеріалів.
6. В технології вирощування кристалів подвійних ванадатів вперше проведено заміщення ванадатної групи на фосфатну та вирощені монокристали твердих розчинів $Ca_9Y(VO_4)_{7-x}(PO_4)_x$. Для кристала твердого розчину $Ca_9Y(VO_4)_3(PO_4)_4$ не зафіксовано фазового переходу $R\bar{3}c \rightarrow R3c$, отримана високотемпературна центросиметрична модифікація $R\bar{3}c$, яка зберігається в інтервалі температур $T_{пл}-T_{к}$, визначені параметри елементарної комірки цієї модифікації.

Практичне значення. На основі проведених комплексних експериментальних досліджень отримані наступні науково-практичні результати:

- розроблена технологія отримання нових монокристалів $Ca_3RE_2(BO_3)_4:Yb,Er$ ($RE = Y, Gd$) для лазерів с довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм. Сумісно з Білоруським національним технічним університетом (м.Мінськ) розроблені макети лазерів з параметрами: довжина хвилі 1,53 мкм, диференціальний ККД 13%, вихідна потужність до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації. Розроблено лабораторний регламент на вирощування монокристалів ортоборатів та виготовлення активних елементів для лазерів с довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм;
- розроблена технологія та вперше отримані нові склади кристалів подвійних ванадатів $Ca_9Nd(VO_4)_7$ і $Ca_{10}M(VO_4)_7$ ($M - Li, Na, K$) зі структурним типом вітлокіт для активних середовищ лазерів з внутрірезонаторним помноженням частоти;
- сумісно з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України (м.Харків) та Інженерним центром «Імпульс» (м.Ніжин) на основі

кристалів CdWO_4 розроблено портал для місць пересування пасажирських потоків, який суміщає дві функції – радіаційного монітора та металодетектора. Портал характеризується підвищеною ефективністю реєстрації γ - випромінювання в діапазоні 30—300 кеВ, можливістю реєстрації нейтронів тим же самим детектором та можливістю дискримінації сигналів від металевих предметів і радіоактивних речовин;

- згідно з вимогами до радіоактивної чистоти матеріалів сцинтиляційних болометрів, вирощені монокристали PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$, виготовлені елементи, які впроваджені для використання в фундаментальних міжнародних проектах ядерної фізики по дослідженню ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду. За допомогою кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ вперше зареєстровано α -розпад ізотопу ^{151}Eu .

Особистий внесок здобувача. Дисертація узагальнює результати досліджень, виконані автором у відділі оптичних та лазерних монокристалів Інституту монокристалів НАН України, як особисто, так і з колективом співробітників відділу. У представлених результатах здобувачу належить вирішальна роль у постановці задачі, експериментальних роботах по синтезу сполук та вирощуванню монокристалів, дослідженнях спектрально-кінетичних та лазерних характеристик кристалів. Постановка задачі, основні положення, що виносяться на захист та висновки сформульовані разом з науковим консультантом.

Шеховцов О.М. брав участь в експериментах з вирощування монокристалів боратів [2, 12, 14, 19, 21, 28, 30, 34, 36], ванадатів [7, 9-11, 13-17, 20, 22, 25-27, 29, 32, 33, 35], вольфраматів та молібдатів [4-6, 8, 10, 18, 23, 24]; в експериментах по дослідженню спектрально-кінетичних, лазерних і сцинтиляційних характеристик кристалів, інтерпретації і узагальненню отриманих результатів в роботах [3-6, 9, 10-12, 14-17, 19-22, 25-30], приймав безпосередню участь у підготовці доповідей та виступав на конференціях [37-58].

Робота виконувалася в рамках міжнародного співробітництва з провідними європейськими науковими установами в галузях кристалографії, лазерної фізики та нелінійної оптики, теплофізики та ядерної фізики: Інститут фізики ПАН (м.Варшава, Польща), Інститут фізики ім. Б.І.Степанова НАН Білорусі (м.Мінськ, Білорусь), Білоруський національний технічний університет (м.Мінськ, Білорусь), Брянський державний університет ім. І.Г.Петровського (м.Брянськ, Росія), Московський державний університет ім. М.В.Ломоносова (м.Москва, Росія), Московський державний університет тонких хімічних технологій ім. М.В.Ломоносова (м.Москва, Росія), Інститут низьких температур і структурних досліджень (м.Вроцлав, Польща), НВП «Електрон-Карат» (м.Львів, Україна), Інститут скінтіляційних матеріалів НАН України (м.Харків, Україна), Відділення хімії функціональних матеріалів НАН України (м.Харків, Україна), Інститут ядерної фізики НАН України (м.Київ, Україна), Підземна лабораторія Гран Сассо (с.Асерджі, Італія).

За цикл робіт «Новые перспективные материалы для лазерной техники и нелинейной оптики: получение и свойства» дисертанту у складі авторського колективу присуджена міжнародна премія Академій наук України, Білорусі та Молдови за 2017 р (додаток 4).

Апробація основних результатів досліджень. Результати досліджень доповідались та обговорювались на національних та міжнародних конференціях: International Conference “Functional Materials” (Ukraine, Partenit, 3-8 October, 2005); XIII Национальная конференция по росту кристаллов “НКРК-2008” (Москва, 17-21 ноября, 2008г.); International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers «CAOL 2008» (Ukraine, Alushta, 29 Sept. – 4 Oct., 2008); XIV Национальная конференция по росту кристаллов “НКРК-2010” (Москва, 6-10 декабря, 2010г.); 14th International Conference “Laser Optics” (Russia, St.Petersburg, 28 June – 2 July, 2010); International Conference “Crystal materials “ICCM-2010” (Ukraine, Kharkov, 31 May-3 June, 2010); Всеукраїнська науково-технічна конференція «Лазерні

технології. Лазери та їх застосування» (Україна, Трускавець, 21-24 червня, 2011р); Конференция стран СНГ по росту кристаллов “PK СНГ-2012” (Украина, Харьков, 1-5 октября, 2012г.); International Workshop on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE-2012” (Ukraine, Lviv, September 3 – 7, 2012); 3-я международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (Россия, Дубна, 19-23 ноября, 2012). 17th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy “ICCGE-16” (Poland, Warsaw, August 11-16, 2013); International Workshop on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE-2014” (Ukraine, Lviv, 26-30 June, 2014); International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics (Poland, Warsaw, 3-7 April, 2016); International Scientific and Technical Conference “Laser Technologies. Lasers and Their Application” (Ukraine, Truskavets, 7-9 June, – 2017); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE-2017” (Ukraine, Lviv, 28 May – 3 June, 2017); International Conference E-MRS-2017 (Poland, Warsaw, 14-19 September, 2017); 8th EPS-QEOD Euro photon Conference (Spain, Barcelona, 2 -7 September, 2018).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 28 статей [2-30] у періодичних фахових наукових виданнях, які індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science, 2 глави в колективних монографіях [35, 36], 7 праць в матеріалах конференцій [37-43] та 15 тезах доповідей [44-58], одержано 4 патенти України [31-34].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел і 8 додатків, викладена на 346 сторінках, містить 100 рисунків і 52 таблиці.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН РОЗВИТКУ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛАЗЕРІВ, МАТЕРІАЛИ АКТИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

1.1 Тенденції розвитку лазерної техніки

Перспективи розвитку і застосувань твердотільних лазерів далеко не вичерпані і про це свідчать щорічні огляди ринку лазерів опублікованих журналом «Laser Focus World» [1]. Незважаючи на посилення конкуренції з боку напівпровідникових і волоконних лазерів, їх роль в області лазерних технологій залишається значною, особливо для тих задач, де використовуються лазери, які працюють в режимі модульованої добротності і одномодової генерації, для генерації фемтосекундних імпульсів. Однією із задач лазерної техніки є створення лазерних пристроїв, які генерують когерентне випромінювання в широкому спектральному діапазоні. Вирішення цієї задачі досягається за рахунок використання нелінійно-оптичних ефектів, які призводять до генерації вищих оптичних гармонік (подвоєння та потроєння частоти неодимового лазера) і освоєння ними ультрафіолетового діапазону, наприклад [59, 60], параметричного перетворення випромінювання в середній інфрачервоний діапазон [61], генерації стокових і антистоксових компонент внаслідок Раманівського розсіювання [62, 63]. Компактні твердотільні системи, що генерують когерентне випромінювання у видимому і інфрачервоному спектральних діапазонах можуть бути з успіхом використані для цілого ряду застосувань (спектроскопія, вимірювання відстані, лазерний друк, пристрої зберігання і запису інформації, медицина, оптичний зв'язок і інші) [1].

Твердотільні лазери з накачуванням напівпровідниковими лазерними діодами відрізняються від своїх попередників з ламповим накачуванням високою часовою та температурною стабільністю, малими габаритами і

відсутністю водяного охолодження (для лазерів з вихідною потужністю до 1 Вт), робочим ресурсом до 10^4 годин [64].

Розвиток сучасної промисловості та різноманіття областей використання формує, під час, взаємно протилежні вимоги для лазерних приладів. Так для лазерної спектроскопії, метрології важливими є стабільність безперервної генерації, одномодовий та одночастотний режим генерації, мала ширина спектра випромінювання, низький рівень шумів. Для цих застосувань використовуються монолітні лінійні і кільцеві лазери з високою стабільністю параметрів випромінювання з резонаторами складної форми, які забезпечують повне внутрішнє віддзеркалення від граней активного середовища, наприклад [65, 66]. Основні матеріали активних середовищ таких лазерів є кристали YAG, ванадати ітрію і гадолінію з домішками неодиму або ітербію.

Для використання в медицині необхідні лазери, які забезпечують стабільний імпульсний режим та вихідну потужність до десятків Вт, наприклад [67, 68]. Як і в попередньому випадку основним матеріалом таких лазерів є кристали YAG з домішками неодиму та ербію.

Головною вимогою лазерів, які використовуються в технологічних процесах є висока вихідна потужність. Вимоги що до одномодовості та одночастотності в цьому випадку відсутні. Для таких лазерів використовуються активні середовища з високим ККД та високою теплопровідністю. Такі лазери мають один або декілька активних елементів, як правило, з прямокутним перетином, що забезпечує рівномірний розподіл механічних напруг і мінімізацію дії термолінз. Основним матеріалом активних середовищ потужних лазерів є кристал YAG, наприклад [69].

Розвиток твердотільних лазерів йде в напрямку вдосконалення конструктивних особливостей і оптимізації вихідних характеристик. Це досягається шляхом удосконалення оптичних схем і розширенням функціональних можливостей лазерів, а саме розширення спектрального діапазону генерації. Для розширення спектрального діапазону генерації

лазера використовуються нелінійно-оптичні конвертори, які забезпечують перенастроювання частоти. Так в роботах, наприклад [70-74], описані лазери з нелінійно-оптичним конвертором, який забезпечує генерацію вищих гармонік і зсув частоти генерації в «синю» частину спектра. В роботах, наприклад [75-79], представлені лазери, які містять у своєму складі ВКР – конвертор. В результаті цього, відбувається генерація стокових компонент і зсув частоти генерації в «червону» частину спектра. В таких лазерах можуть використовуватися пари «активне середовище + нелінійно-оптичний конвертор», або активне середовище може одночасно виконувати дві функції.

Сучасний розвиток мікроелектроніки дозволяє створювати мініатюрні лазерні пристрої широкого спектру призначення. Для таких лазерів необхідні активні середовища з високими величинами перерізу поглинання та широкими лініями, що необхідно для ефективного поглинання енергії накачування при лінійних розмірах активного елемента порядку мм та менше. Для таких середовищ необхідні низькі пороги лазерної генерації. Висунутим умовам найкраще задовольняють кристали $KRE(WO_4)_2$ ($RE - Y, Gd, Lu$) з різним домішками РЗЕ [80], кристал $NdAl_3(BO_3)_4$ [81].

Основним активним середовищем лазерів на сьогоднішній день залишається кристал ітрій-алюмінієвого гранату, який володіє винятковим набором властивостей, проте через концентраційне гасіння люмінесценції Nd^{3+} він не може бути використаний для мініатюрних високоефективних лазерів. З метою мініатюризації активного елемента необхідно мати кристали з концентраціями лазерно-активних домішок $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$. У разі $YAG:Nd^{3+}$ підвищення концентрації неодиму вище 10^{19} см^{-3} призводить до різкого падіння ймовірностей випромінювальних переходів $^4F_{3/2} - ^4I_j$, а це означає, що різко зростає поріг генерації і, головне, різко знижується ефективність лазерної генерації ККД (має місце концентраційне гасіння люмінесценції) [82].

Із сотень досліджених до теперішнього часу лазерних кристалічних матриць в комерційних цілях застосовуються одиниці. Універсальним набором властивостей не володіє жоден кристал.

1. 2 Когерентне випромінювання 1,5-1,7 мкм

Створення джерел когерентного випромінювання в спектральній області 1,5 – 1,7 мкм має велике науково-практичне значення з цілого ряду причин. Перш за все, випромінювання в цій області вважається відносно безпечним для зору людини. Допустима в цій області щільність енергії, що опромінює рогівку ока, на 5 порядків перевищує відповідні значення для випромінювання видимої частини спектру та випромінювання неодимових лазерів (1,06 мкм). Така особливість пояснюється відсутністю ліній поглинання молекул води в цій області. Це робить півторамікронні лазери привабливими для ряду мікрохірургічних застосувань, де потрібна «делікатна» коагуляція малих об'ємів біологічних тканин. В цей же час, земна атмосфера, не дивлячись на наявність в ній води у вигляді пари, вельми прозора в півторамікронній області, що є зручним для роботи лазерних пристроїв, які використовуються в навігації, для вимірювання відстані та інших застосуваннях. Слід також відзначити, що з вказаним спектральним діапазоном співпадають області максимальної прозорості кварцових світлопроводів, які використовуються у волоконних лініях зв'язку і максимальної чутливості поширених не охолоджуваних фотоприймачів - фотодіодів.

Для отримання когерентного випромінювання в цьому діапазоні можуть бути використані декілька способів. Один із способів пов'язаний з використанням нелінійно-оптичних ефектів - параметричної генерації та Раманівського розсіяння. Інший – створення інверсної заселеності на електронних рівнях іона Er^{3+} (перехід ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$). При цьому, необхідно брати до уваги специфіку f-f переходів іона Er^{3+} , а саме - слабкі сили осциляторів f-f переходів [83]. Очевидно, що для компактних твердотільних лазерів з

діодним накачуванням необхідно забезпечити ефективне поглинання на малій довжині активного елемента (декілька мм). Збільшення ефективності поглинання може досягатися за рахунок збільшення концентрації Er^{3+} в кристалі. Однак, при концентрації Er^{3+} більше 1,5-2 ат.%, ймовірність ап-конверсії значно перевищує ймовірність індукованого лазерного переходу [84]. Ця проблема вирішується за рахунок співактивації іонами Yb^{3+} , що забезпечують ефективне поглинання і резонансний перенос енергії накачування [85]. Слід зазначити, що навіть при малих концентраціях Er^{3+} в кристалі ймовірність ап-конверсії досить висока.

У зв'язку з появою останнім часом доступних і ефективних InGaAs лазерних діодів, спектральна область випромінювання яких добре перекривається зі смугою поглинання Yb^{3+} (970-980 нм), інтерес до ітербій-ербієвих лазерів різко зріс. Це пов'язано з великою кількістю можливих застосувань таких діодно-накачуваних лазерів завдяки їх ефективності, безпеці для зору, компактності і потенційній (при масовому виробництві) дешевизні. Як і у випадку, наприклад, неодимових лазерів, перехід від лампового до діодного накачування кристалів, повинен дозволити різко понизити габарити лазерів при одночасному різкому підвищенні ККД. Крім того, діодне накачування, на відміну від лампового, легко дозволяє здійснити безперервний режим генерації.

1.2.1 Матеріали для твердотільних лазерів діапазону 1,5-1,7 мкм

Огляд результатів дослідження ефективності генерації активних ербієвих середовищ твердотільних лазерів показує, що в традиційних лазерних кристалах, таких як $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ і YVO_4 , активованих іонами Er^{3+} , ефективність генерації в області 1,5 мкм не перевищує 5-6% [85, 86]. Успішно цю проблему вдалося розв'язати лише для лазерного скла, яке знайшло широке практичне застосування в комерційних лазерних приладах з довжинами хвилі генерації 1,5-1,7 мкм.

Значного успіху досягнуто в розробці і промислового виробництві стекол фірмою Kigre Inc. (США) [87] і ІРЕ РАН (Росія) [88]. Kigre Inc. (США) випускає ітербій-ербієве лазерне скло марки QX-Er. На активному елементі виробництва ІРЕ РАН довжиною близько 15 см була досягнута при ламповому накачуванні середня потужність генерації 20 Вт.

Таблиця 1.1 – Характеристики лазерів на основі співактивованих Ер і Yb кристалів. Лазерні характеристики приведені для безперервного режиму при діодному накачуванні.

	λ , μm	ККД, %	Вихідна потужність, Вт	Сингонія	Метод; матеріал тигля	Посилан ня
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1,617	5,6	0,031	Кубічна	CZ; Ir	[85]
YVO_4	1,604	6,7	0,17	Тетрагон.	CZ; Ir	[86]
Фосфатне скло	1,54 1,56	27	0,3	Аморф.	Плавл.; Pt	[89]
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1,522	35	2	Тригон.	TSSG; Pt	[91]
$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1,531	26	0,78	Тригон.	TSSG; Pt	[92]
$\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$	1,55	26,8	0,255	Монокл.	CZ; Pt, Ir	[93]
$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	1,54	15	0,08	Монокл.	CZ; Pt, Ir	[94]
$\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	1,567	20	1,3	Орторомб.	CZ; Pt, Ir	[95]
$\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	1,564	18	1,6	Орторомб.	CZ; Pt, Ir	[96]
$\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$	1,518	10,1	0,16	Монокл.	TSSG; Pt	[97]

CZ – вирощування кристалів методом Чохральського, TSSG – вирощування кристалів розчин-розплавним методом.

Рекордне значення ККД для лазера на склі становило 27% [89]. Незважаючи на високу ефективність лазерної генерації на довжинах хвиль в області 1,5-1,7 мкм, існує ряд принципових обмежень. Низька теплопровідність фосфатного скла (0,80 - 0,85 Вт/(м К)) обумовлює низький поріг теплового руйнування. Легкість теплового руйнування обмежує середню потужність генерації лазерів на ербієвих стеклах, типове значення є 0,3 – 0,5 Вт на сантиметр довжини активного елемента. Процеси рекристалізації призводять до деградації функціональних характеристик активного елемента з часом [90].

Висока ефективність генерації 35% в області 1,5 мкм була продемонстрована для лазера на кристалі $YAl_3(BO_3)_4:Er,Yb$ [91]. Незважаючи на хороші спектроскопічні характеристики, основним недоліком цього матеріалу є інконгруентне плавлення. Для вирощування цих кристалів використовується розчин-розплавний метод, який характеризується дуже низькою швидкістю росту [98]. Інші кристали $REAl_3(BO_3)_4:Er,Yb$ (RE-Gd, Lu) з цієї родини мають такий самий недолік - інконгруентне плавлення.

Другий кристал $Ca_4YO(BO_3)_3:Er,Yb$, незважаючи на конгруентне плавлення і для якого була досягнута ефективність генерації порівняна з ефективністю скла [86], також має недоліки. Напівширина піку поглинання іонів Yb^{3+} в області накачування кристалів $Ca_4REO(BO_3)_3:Er,Yb$ (RE-Y, Gd) становить $\sim 3-4$ нм [99]. Це вимагає прецизійної термостабілізації довжини хвилі накачування лазерного діода і значно ускладнює конструкцію лазерного пристрою. Для інших кристалів ефективність генерації, як правило істотно нижче, наприклад [85, 100, 101].

Таким чином, пошук активних середовищ для лазерів діапазону 1,5-1,7 мкм, які суміщають «технологічність» і високі функціональні характеристики є актуальним напрямом лазерного приладобудування.

В останню декаду 21 століття було опубліковано ряд робіт, пов'язаних з дослідженням спектрально-кінетичних і лазерних характеристик кристалів подвійних боратів. Слід відмітити, що попередні оцінки ефективності

генерації лазерів на основі цих кристалів демонструють величини 10% і вище в діапазоні 1,5-1,7 мкм.

Таким чином, аналіз літературних джерел показує, що перспективні спектроскопічні властивості та високі генераційні характеристики демонструють кристали, які мають 2 катіона і відносяться до сингоній найнижчої симетрії кристалічної решітки. Всі кристали, для яких продемонстрована висока ефективність генерації відносяться до класу боратів.

Більшість застосувань твердотільних лазерів пов'язана з можливістю формування в них коротких потужних імпульсів. Для мініатюрних лазерів з діодним накачуванням оптимальними є пасивні засоби управління генерацією. Тому в даний час ще є не вирішеною наукова проблема створення мініатюрних півторамікронних твердотільних лазерів з діодним накачуванням, що володіють високими ККД, середньою і піковою потужністю генерації. Для таких лазерів потрібні нові матеріали.

1.3 Лазери з активним середовищем, яке поєднує функції лазерної генерації та нелінійного перетворювача

Одним із шляхів вирішення проблеми мініатюризації та спрощення конструкції лазера, а також розширення спектрального діапазону лазера є створення ефективних активно-нелінійних середовищ (АНС).

Інтерес до лазерів з активно-нелінійною середовищем пояснюється тим, що вони мають деякі переваги в порівнянні з лазерами, де активний елемент (АЕ) і нелінійний кристал НК не суміщені (лазери з АЕ + НК). Нелінійні втрати в АНС обмежують щільність потужності основного випромінювання, а отже, знижують роль насичення посилення, що призводить до підвищення ефективності лазерного накачування. Як показують розрахунки, в лазерах з АНС оптимальне значення коефіцієнта нелінійної зв'язку (по максимуму вихідної потужності другої гармоніки) приблизно в 3-5 разів менше такого для лазерів з АЕ + НК, що дозволяє використовувати кристали з меншими

значеннями коефіцієнта нелінійної зв'язку. У лазерах з АНС не потрібно, очевидно, застосовувати фокусування випромінювання, що дозволяє більш повно використовувати обсяг нелінійного кристала. Крім того, використання АНС дає деякі експлуатаційні переваги. Так, заміна двох елементів всередині резонатора одним краща для підвищення загальної надійності пристрою, для полегшення юстування, зменшення Френелівських втрат, зникає необхідність фазування хвиль в зазорах між елементами і т.д.

В якості фізичних ефектів, які обумовлюють нелінійно-оптичне перетворення і розширення спектрального діапазону лазера, можуть бути використані подвоєння (потроєння) частоти і вимушене комбінаційне розсіювання (ВКР). Генерація другої і третьої гармонік забезпечує отримання додаткових ліній в спектрі генерації лазера, зміщених щодо основної довжини хвилі лазера в "синю" область спектра. Використання ВКР дозволяє отримати набір стоксових компонент зміщених в "червону" частина спектра, в тому числі в безпечному для ока людини діапазоні [2].

1.3.1 Лазери з активним середовищем, яке поєднує функції лазерної генерації та помножувача частоти

Таблиця 1.2 – Характеристики лазерів на основі кристалів, які суміщають лазерну генерацію та функцію подвоєння частоти.

	$\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Yb}$	$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$
* ККД на довжині хвилі 1,06 мкм, %	47	41	19,5
P_{em} (500 нм)/ P_{abs} (812 нм), мВт	28/560	4,6/725	21/812

* ККД приведений для безперервного режиму, а суміщення двох функцій – для імпульсного. Джерело накачування - лазер $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$.

На сьогоднішній день існує небагато матеріалів серед сполук неорганічних оксидів для яких отримана одночасна лазерна генерація та генерація другої (або третьої) гармонік. Це традиційний нелінійно-оптичний кристал ніобату літію $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ [102, 103], кристали подвійних боратів $\text{REAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd) [104-107], оксиборатів $\text{Ca}_4\text{REO}(\text{BO}_3)_3$ (RE-Y, Gd) [108-113], борогерманату лантану LaBGeO_5 [114-118], молібдату гадолінію $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [119-121]. В якості лазерно-активних домішок використовувалися Nd або Yb (таблиця 1.2).

На жаль, активація відомих матеріалів з високою нелінійністю другого порядку лазерно-активними домішками не призводить до отримання матеріалу, який поєднує ефективну лазерну генерацію та нелінійне перетворення.

З точки зору вибору матеріалів для ефективного нелінійного перетворення випромінювання (подвоєння частоти), перспективними є складні оксиди з асиметричним просторовим розташуванням кисневих зв'язків з багатовалентними металами п'ятої групи Ti, V, Nb, Ta [122]. Ці сполуки являють собою неорганічні полімери з ланцюжковим або циклічним розташуванням аніонних комплексів. Крім цього, в таких структурах можлива реалізація просторової розділеності рідкоземельних катіонів, які використовуються в якості лазерно-активних домішок. Наслідком просторової розділеності буде суттєве зниження обмінної взаємодії та, відповідно, слабке концентраційного гасіння f-f люмінесценції РЗЕ.

Таким чином, пошук сполук, які би поєднували ефективну лазерну генерацію та генерацію вищих гармонік та отримання їх у вигляді монокристалів з високою оптичною якістю для створення на їх основі компактних лазерних активно-нелінійних середовищ є актуальним напрямом дослідження.

1.3.2 Лазери з активним середовищем, яке поєднує функції лазерної генерації та ВКР перетворювача.

Для розширення спектрального діапазону лазера перспективним є використання Раманівських конверторів [123]. Принцип дії Раманівського конвертора заснований на використанні ефекту вимушеного комбінаційного розсіювання світла. Суть даного ефекту полягає в тому, що при проходженні світла з фіксованою довжиною хвилі через прозоре середовище на виході з'являються сателітні лінії, симетрично зсунуті відносно довжини хвилі падаючого випромінювання в червону (стоксові компоненти) та фіолетову область (антистоксові компоненти). Причому, різниця в довжинах хвиль основної лінії і сателітів відповідає частоті коливань атомів або молекул середовища. Практичний інтерес представляють стоксові компоненти, оскільки їх інтенсивність значно вища антистоксових. Крім цього, антистоксові компоненти, в залежності від величини зсуву, можуть потрапляти в спектральну область накачування лазера. Детально теорія комбінаційного розсіювання (КР) викладена, наприклад, в [124].

До активного середовища ВКР лазера висуваються фактично дві умови – ефективна лазерна генерація та ефективне ВКР перетворення. Якщо першій умові задовольняють десятки кристалів, то кількість матеріалів, які задовольняють другій умові значно менше. Згідно оглядам ВКР матеріалів, опублікованих в [2, 125], до найбільш перспективних матеріалів, які могли би поєднувати лазерну генерацію та ВКР перетворення відносяться тетрагональні кристали вольфраматів і молібдатів з двовалентними катіонами. Ці кристали демонструють велику інтенсивність ліній та великі значення перетинів Раманівського розсіювання. Для кристалів $BaWO_4:Nd$, $SrWO_4:Nd$, $PbMoO_4:Nd$, $PbWO_4:Nd$ отримана одночасна лазерна генерація з ВКР перетворенням [126-128].

Слід зазначити, що розробниками НДІ «Полюс» (Росія) створені та промислово випускаються лазерні прилади для вимірювання відстані, які використовують випромінювання з довжиною хвилі 1538 нм і енергію

імпульса 10 мДж (рис. 1.1). Принцип дії цього приладу оснований на використанні переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ іона Nd^{3+} для отримання лазерної генерації в області 1,3 мкм з подальшим ВКР перетворення на довжину хвилі першої Стоксової компоненти. В якості активного середовища, яке суміщає лазерну генерацію та ВКР перетворення використовується кристал $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$.



Рисунок 1.1 - Лазерний прилад для вимірювання відстані ($\lambda=1538$ нм і $E_{\text{імп}}=10$ мДж). Розробник - НДІ «Поліус» (Росія).

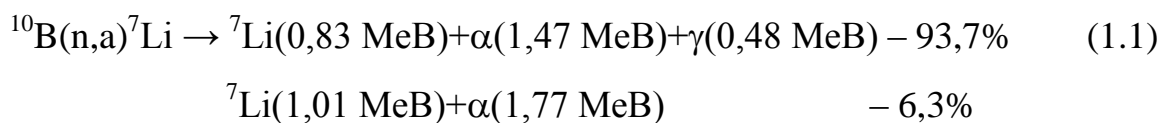
Очевидно, що оптична якість кристалів, які використовуються для цих задач буде, в значній мірі, обумовлювати ефективність лазерної генерації та ВКР перетворення і буде залежати від технології вирощування кристалів. Таким чином, вдосконалення технологій отримання кристалів, які суміщають лазерну генерацію та ВКР перетворення є актуальним напрямом лазерного приладобудування.

1.4 Використання монокристалів для задач сцинтиляційної техніки та ядерної фізики

1.4.1 Боратні кристали – потенційні матеріали для реєстрації нейтронів

В основу принципу дії нейтронних сцинтиляційних детекторів покладена ядерна реакція нейтрона з ядром певного ізотопу, а потім реєстрація продуктів реакції [129]. Оскільки реальні потоки нейтронів супроводжуються γ -квантами, спектр яких може бути невідомий, то необхідно приділяти увагу речовинам з невисокими значеннями Z , що

обумовить низьку чутливість до γ -випромінювання. Як правило, при виборі матеріалів нейтронних детекторів перевага надається матеріалам, які містять у своєму складі елементи літій та бор. Ядерні реакції нейтронів з ізотопами ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ та ${}^{10}\text{B}(n,\alpha){}^7\text{Li}$ характеризуються високим енергетичним виходом реакції та відсутністю радіоактивних продуктів реакції з великим часом напіврозпаду, які будуть суттєво підвищувати власний радіаційний фон детектора. Переріз захоплення нейтрона ${}^{10}\text{B}$ складає 3800 барн, що у декілька разів більше, ніж ${}^6\text{Li}$ (900 барн) [130, 131].



Найбільш поширені матеріали на основі неорганічних сполук, які випускаються сучасною промисловістю та використовуються в сцинтиляційних детекторах наряду із задовільними функціональними характеристиками, на жаль, володіють суттєвими недоліками. Так детектори, які містять ${}^6\text{Li}$ (${}^6\text{Li}:\text{Ce}$ -скло, ${}^6\text{Li}:\text{Eu}$, ${}^6\text{LiF}$) мають високу чутливість до гамма-квантів, які супроводжують нейтронні потоки. ${}^6\text{Li}:\text{Ce}$ -скло та кристал ${}^6\text{Li}:\text{Eu}$ - сильно гігроскопічні, що потребує додаткових зусиль для захисту таких детекторів. Суміш $\text{ZnS}:\text{Ag} + \text{B}_2\text{O}_3$ неможливо отримати у вигляді монокристала [132-134].

Таким чином, пошук неорганічних сполук, які би містили ізотопи з високими перерізами захоплення нейтронів, поєднували високий світловий вихід та низьку чутливість до гамма-квантів, які супроводжують нейтронні потоки, та можливість застосування методів для їх отримання, які використовуються при промисловому виробництві, є актуальною задачею.

1.4.2 Використання монокристалів для дослідження ядерних реакцій з великими періодами напіврозпаду

Одна із задач, яка вирішується ядерною фізикою, направлена на детальний опис і визначення характеристик ядерних взаємодій, чітке

визначення продуктів цих взаємодій та встановлення фундаментальних законів в рамках яких відбуваються ядерні взаємодії. Один із напрямів цієї задачі пов'язаний з дослідженням рідкісних ядерних взаємодій, а саме дослідженням реакцій розпаду ізотопів елементів, які до недавнього часу вважалися стабільними. Наприклад, дослідження подвійного бета-розпаду ядер відкривають шлях до визначення маси та схеми масових станів нейтрино, з'ясування типу нейтрино (Дірака або Майорана) та інших ефектів [135]. Зокрема представляють великий науковий інтерес пошук і визначення характеристик 2β -розпаду ядер ізотопів $^{92,98,100}\text{Mo}$ і ^{116}Cd , α -розпаду ядер ізотопів $^{180,186}\text{W}$ і $^{151,153}\text{Eu}$ [136-139].

Одним із перспективних методів дослідження рідкісних ядерних реакцій є метод сцинтиляційного болометра. Метод базується на різній взаємодії α -, β -частинок, γ -квантів та нейтронів з твердим тілом. Це призводить до різного розподілу між електронами та кристалічною решіткою енергії, яка виділяється в результаті взаємодії. Частина енергії виділяється у виді сцинтиляцій, а друга частина трансформується в фонони. При вимірюванні одночасно відбувається детектування фононного (тепло, яке генерується внаслідок ядерної взаємодії) та сцинтиляційного сигналів при температурах кілька мК. Це забезпечує високе енергетичне розділення та високу чутливість сцинтиляційного болометра до ядерних перетворень. Конструкція болометра допускає використання різних матеріалів для детекторів болометра. Детальний опис конструкції та теоретичні основи фізичного принципу дії сцинтиляційного болометра викладені в роботах [140, 141].

Однією з вимог до матеріалів детекторів сцинтиляційного болометра є низький рівень власного радіаційного фону. Власний фон матеріалу детектора сцинтиляційного болометра не повинен перевищувати декілька мкВк/кг.

Отже, в рамках завдань фундаментальних міжнародних проектів ядерної фізики по дослідженню ядерних реакцій з великим періодом

напіврозпаду, актуальною задачею є отримання матеріалів які би містили у своєму складі вищезгадані ізотопи та поєднували би низький власний радіаційний фон та високий світловий вихід при криогенних температурах.

1.5 Напрями досліджень роботи.

Таким чином, на підставі вищесказаного доцільно виділити наступні наукові напрями:

Перший напрям пов'язаний з розробленням технології вирощування монокристалів подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd}$) на основі комплексного дослідження умов отримання та властивостей кристалів і виготовлення активних елементів для лазерів з довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм.

Другий напрям базується на розробленні технології вирощування монокристалів подвійних ванадатів з нецентросиметричною кристалічною структурою (родина сполук мінералу «вітлокит»), які характеризуються високою нелінійністю другого порядку і які можуть бути використані для створення активних елементів лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм і можливістю внутрірезонаторного подвоєння частоти генерації.

Третій напрям охоплює задачу вдосконалення функціональних характеристик активних елементів ВКР лазерів на основі тетрагональних кристалів вольфраматів і молібдатів шляхом встановлення кореляції між технологією отримання матеріалу, дефектами структури та властивостями кристалів.

Четвертий напрям пов'язаний з визначенням можливості використання кристалів боратів, отриманих в рамках технологічних заходів по першому напрямку, в сцинтиляційних детекторах нейтронів. Також в рамках цього напрямку визначається можливість використання кристалів вольфраматів і молібдатів, отриманих в рамках технологічних заходів по третьому напрямку, в міжнародних проектах по вивченню ядерних реакцій з великим часом напіврозпаду.

РОЗДІЛ 2

Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних боратів для активних середовищ лазерів з довжинами хвиль 1,06 і 1,5 мкм

В цьому розділі приведені результати розроблення технології вирощування та описані властивості кристалів подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd), які в залежності від активаторів Nd або Yb/Er, можуть бути успішно використані для отримання лазерної генерації з довжинами хвиль 1,06 і 1,5 мкм, відповідно. Результати по цьому напрямку опубліковані в роботах [14, 19, 21, 28, 30, 34, 36, 39, 42, 54-58].

2.1 Обґрунтування вибору об'єктів дослідження по першому напрямку, стан та проблеми, які потребували вирішення

Як було зазначено в розділі 1, для отримання когерентного випромінювання в області 1,5 мкм може бути використаний перехід ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ іона Er^{3+} , який має слабкі сили осциляторів f-f переходів і, відповідно, невисоку інтенсивність ліній поглинання [140]. Ця проблема вирішується за рахунок співактивації іонами Yb^{3+} , смуга люмінесценції якого перекривається зі смугою поглинання Er^{3+} . Такий прийом забезпечує ефективне поглинання енергії накачування при невеликих геометричних розмірах активного елемента (декілька мм) і резонансний перенос енергії [85]. Інша проблема Er^{3+} - активних лазерних середовищ пов'язана з високою ймовірністю ап-конверсії. При концентрації Er^{3+} більше 1,5-2 ат.%, ймовірність ап-конверсії значно перевищує ймовірність індукованого лазерного переходу [141].

Аналіз літературних даних свідчить (розділ 1), що найбільш ефективні лазерні кристали для генерації в області 1,5 мкм відносяться до класу боратів. Лазери на основі цих кристалів демонструють ефективність генерації 10% і більше, вихідна потужність таких лазерів досягає декількох Вт. Такі кристали

складаються з двох катіонів, відносяться до сингоній нижчої симетрії кристалічної решітки і мають високі енергії фононів. Час життя рівня $^4I_{11/2}$ іона Er^{3+} в цих кристалах складає менше 1 мкс [91-97]. Тому, втрати енергії, пов'язані з цим рівнем, в таких кристалічних матрицях незначні. Внаслідок цього, слід очікувати високу ефективність лазерної генерації в подібних кристалічних матрицях. З точки зору кристалічної будови, такі кристали займають проміжне положення між традиційними лазерними кристалами $Y_3Al_5O_{12}$ і YVO_4 , які відносяться до сингоній вищої і середньої симетрії, і аморфним середовищем (склом). Отже, в якості об'єктів дослідження були обрані кристали $Ca_3RE_2(BO_3)_4:Er, Yb$ (RE - Y, Gd).

Перша інформація про синтез сполук $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ (RE - Y, Gd) та дослідження їх кристалічної структури була опублікована в роботі [142]. Методом твердофазного синтезу автори отримали всі сполуки ряду $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ (RE - La-Lu), крім Ce, та висловили припущення, що вони утворюють ізоморфний ряд і являються ізоструктурними, пр.гр. $P2_1cn$. Однак, початок робіт по отриманню монокристалів припадає на початок 90-тих років минулого століття.

Автори [143-145] методом Чохральського виростили кристали $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ (RE - Y, Gd), активовані неодимом, дослідили їх спектральні характеристики та кристалічну структуру. Автори цих робіт вказали, що вирощені кристали мають велику кількість дефектів (непрозорі області). Частина кристалічної булі, яка не містила дефектів становила 50-70% від об'єму всього кристала. Причина утворення дефектів була невідома і було зроблене припущення про існування фазового переходу. Також, автори зазначили, що дані кристали належать до просторової групи $Pnma$.

Автори [146] дослідили процес вирощування кристалів $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ (RE - Y, Gd), чистих та активованих ітербієм. Автори цієї роботи також вказували на незадовільну оптичну якість вирощених кристалів і великий об'єм непрозорих областей (рис. 2.1). Післяростовий відпал значно погіршував оптичну якість кристалів, призводив до утворення на поверхні

фази CaYBO_4 і до руйнування кристала. Аналогічні ефекти спостерігалися після відриву кристала від розплаву та його охолодженні до кімнатної температури. В зв'язку з цим, автори висловили припущення про невідповідність стехіометричного складу конгруентному плавленню сполуки. Для вирощування кристалів використовувався метод Чохральського.

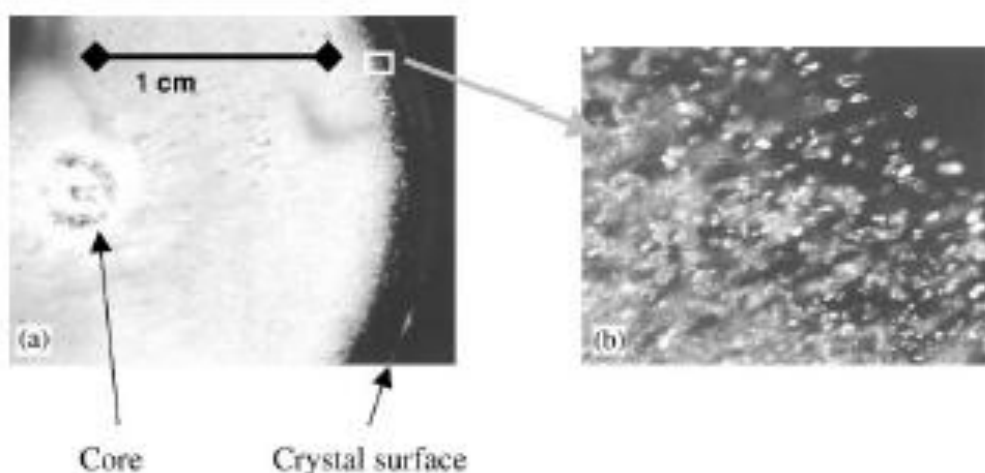


Рисунок 2.1 - Зображення дефектних областей в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd) [146].

В роботах [147, 148], також, був використаний метод Чохральського і були вирощені монокристали, активовані Tm та Yb/Er, досліджені їх спектри поглинання та люмінесценції. Незважаючи на те, що перші кристали $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd) були вирощені в 1991 році, роботи по отриманню лазерної генерації та дослідженню лазерних характеристик починаються с 2000-их років. Так в роботах [149, 150] проведено дослідження лазерних характеристик кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ (RE - Y, Gd) при діодному накачуванні та досліджені різні режими лазерної генерації. В роботах [151, 152] були досліджені спектральні властивості кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (RE - Y, Gd) та отримана лазерна генерація для кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ при ламповому та діодному накачуванні. Для лазера на кристалі $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ реалізована генерація імпульсів тривалістю 251 фс в режимі синхронізації мод.

Таким чином, на початок роботи актуальною проблемою була проблема отримання кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd) високої оптичної якості, як чистих, так і з лазерно-активними домішками, а саме кристалів, які не містили би домішкових фаз, центрів розсіяння та забарвлення. Спектрально-кінетичні властивості кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ (RE - Y, Gd) були описані не повно. Лазерна генерація для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ (RE - Y, Gd) і $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ не була отримана .

Очевидно, що отримання кристалів високої оптичної якості повинно забезпечити високі функціональні характеристиками активних лазерних середовищ на їх основі, а для промислового виробництва кристалів метод вирощування повинен бути високопродуктивним і економічним.

Одною із проблем, які вирішуються при вирощуванні кристалів багатокомпонентних сполук, є запобігання утворенню домішкових фаз внаслідок фізико-хімічних процесів, які протікають в ході твердофазного синтезу сполук та вирощування кристалів. Аналіз фазової діаграми (рис. 2.2) системи $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ [153] показує, що в ній є області співіснування двох фаз. Якщо різниця температур плавлення цих фаз велика и сягає декількох сотень градусів і більше, то при вирощуванні кристала методом Чохральського із такого розплаву в першу чергу буде відбуватися кристалізація фази з більшою температурою плавлення.

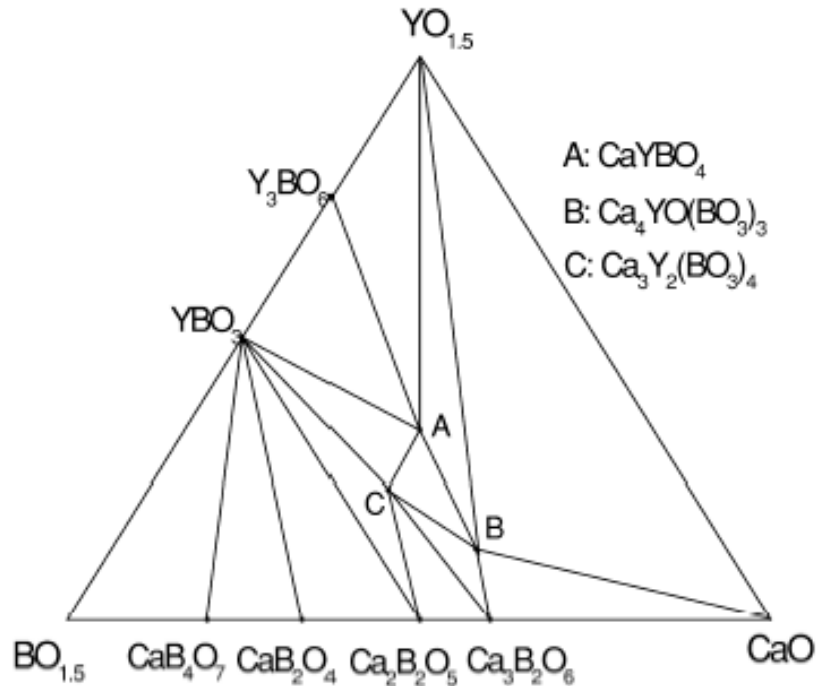


Рисунок 2.2 - Фазова діаграма системи CaO-Y₂O₃-B₂O₃ [153].

Наприклад, типовим дефектом чистих і активованих кристалів Ca₄OY(BO₃)₃, який утворюється в процесі вирощування, є вміст фази Y₂O₃ [154]. Такі кристали мають великі непрозорі області та руйнуються в процесі механічної обробки. Причина виникнення фази Y₂O₃ в розплаві Ca₄OY(BO₃)₃ може бути пов'язана з умовами твердофазного синтезу при яких не було забезпечене повне протікання хімічної реакції. Крім цього, виникнення фази Y₂O₃ в розплаві Ca₄OY(BO₃)₃ може бути обумовлене неоптимальними умовами вирощування кристала, при яких відбувається сильний перегрів і порушення стехіометрії розплаву внаслідок випаровування оксиду бору.

Таким чином, основою технології отримання чистих та активованих домішками РЗЕ кристалів Ca₃RE₂(BO₃)₄ (RE – Y, Gd) високої оптичної якості є розробка методу синтезу монофазної шихти стехіометричного складу та підбір умов вирощування методом Чохральського, при яких мінімізоване порушення стехіометрії розплаву внаслідок випаровування.

2.2 Особливості технології отримання кристалів

2.2.1 Отримання шихти для вирощування кристалів

Процес синтезу монофазної шихти стехіометричного складу для вирощування монокристалів подвійних рідкісноземельно – кальцієвих ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y або Nd, Gd) включає послідовну термообробку в повітряному середовищі стехіометричної суміші карбонату кальцію, борної кислоти та рідкісноземельного оксиду $3\text{CaCO}_3:4\text{H}_3\text{BO}_3:\text{RE}_2\text{O}_3$ де RE-Y або Nd, Gd. Утворення сполук протікає згідно реакції:



Складові шихти, оксиди RE_2O_3 , CaCO_3 , та H_3BO_3 марки “ОС.Ч.”, ретельно перемішувались в барабані з органічного скла, протягом 24 годин. Для більш ретельної гомогенізації в барабан завантажувались кульки з агату. Після перемішування відповідно суміш відповідних вихідних оксидів завантажувалась в платиновий тигель. Термообробку сумішей проводили в безградієнтній печі з омичним нагрівом.

Термообробку проводили при послідовному нагріванні суміші реагентів до температури 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C зі швидкістю нагріву 40-50 град/год та витримці при кожній температурі 8-10 годин. Послідовна термообробка дозволяє уникнути утворення домішкових фаз за рахунок забезпечення повного перебігу реакції. Як показали наші дослідження, при температурах 110-140°C відбувається видалення із суміші адсорбованої води та починається ступінчате перетворення борної кислоти H_3BO_3 на оксид бору B_2O_3 , яке пов'язане з втратою молекул води. Проведення термообробки при температурі нижче за 110°C не забезпечує ефективного видалення адсорбованої води.

Наступна термообробка суміші при 210-230°C дозволяє проводити вилучення молекул води з максимальною швидкістю. Проведення

термообробки при температурі нижче за 210°C не забезпечує ефективного видалення води та перетворення борної кислоти H_3BO_3 на оксид бору B_2O_3 .

Термообробка суміші при 450-500°C обумовлена початком плавлення оксиду бора та термічним розпадом карбонату кальцію з видаленням із суміші вуглекислого газу CO_2 . Проведення термообробки при температурі нижче за 450°C не забезпечує ефективного видалення вуглекислого газу CO_2 .

Закінчення реакції утворення сполук $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Nd, Gd), Gd, відбувається при температурі $T=730-750^\circ\text{C}$. Проведення термообробки при температурі нижче за 730°C не забезпечує необхідну швидкість дифузії.

Підвищення температури кожного з етапів послідовної термообробки економічно недоцільно. Внаслідок виділення великої кількості газоподібних продуктів (молекул води та вуглекислого газу) в результаті протікання багатоступеневої хімічної реакції швидкість нагрівання має становити 40-50 град/год. Вихід за верхню межу інтервалу не дозволить повністю завершити реакцію утворення сполук $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Nd, Gd), а вихід за нижню – призведе до необумовленої затримки технологічного процесу.

Витримування 8-10 годин при кожній температурі послідовної термообробки необхідне для повного видалення молекул води та вуглекислого газу із суміші, закінчення дифузійних процесів та завершення реакції утворення кінцевого продукту - $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Nd, Gd). Витримка менше 8 годин не дозволяє повністю завершити реакцію утворення $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Nd, Gd), а витримка більше 10 годин недоцільна. Згідно даним рентгенфазового аналізу в описаних умовах була отримана монофазна шихта стехіометричного складу. Цей підхід захищено патентом України і положено в основу розробленого регламенту.

2.2.2 Вирощування кристалів

Експериментальні роботи по дослідженню процесу вирощування кристалів подвійних боратів здійснювали на установках з високочастотним нагрівом «Кристал 3М» та «Аналог». Ці установки обладнані електронною

системою регулювання напруги на індукторі, системою автоматичного зважування кристала, високоточною системою підтримання заданих параметрів вирощування. Завдання та підтримка параметрів росту здійснюється при допомозі комп'ютера з візуалізацією на моніторі.

Відомо, що одною з суттєвих проблем при вирощуванні боратів кристалів є порушення стехіометричного складу розплаву в процесі вирощування, що пов'язано зі значним випаровуванням оксида бору B_2O_3 . Цілком зрозуміло, що підвищені температурні градієнти і пов'язане з цим прискорене конвекційне перемішування розплаву, його перегрівання, сприяють прискоренню випаровування. При цьому змінюється склад розплаву і як слідство неоднорідність кристала по його довжині.

Для зменшення випаровування слід уникати перегрівання розплаву при плавленні, необхідно зменшити температурний градієнт вздовж вісі кристалізаційного вузла та збільшити тиск в ростовій камері.

Для цього були розроблені та використані кристалізаційні вузли, які дозволяли змінювати температурний градієнт на границі розділу розплав-кристал в інтервалі $10-70^\circ C$, та здійснювати плавну зміну температури по всій висоті кристалізаційного вузла [155].

Температура плавлення боратів лежить в межах $1350-1450^\circ C$. Це робить можливим використання Ir та Pt тиглів. З метою визначення оптимальних умов отримання кристалів, вирощування монокристалів проводили в атмосфері аргону з Ir тиглів та Pt тиглів в повітряній атмосфері. Напрямок вирощуваного кристала співпадав з кристалографічною віссю [001]. Швидкості витягування та обертання варіювалися в межах 1-3 мм/год і 20-30 обертів за хвилину, відповідно.

В перших експериментах по вирощуванню кристалів використовувалася шихта, яка була синтезована згідно відомим умовам описаним в [143, 144]. Результатом було утворення об'ємного дефекту, яке починалося в центральній частині циліндра булі. Поступово дефект розрощувався по всьому об'єму кристала. Об'єм прозорої часті такого

кристала складав приблизно 30-40%. Вміст непрозорої частини кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ був більше для кристалів, вирощених в повітрі. Фазовий аналіз показав наявність домішкових фаз YBO_3 і CaYBO_4 в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$. А фази REBO_3 (RE-La, Sm, Eu, Yb, Lu) були виявлені на стадіях твердофазного синтезу сполук подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-La, Sm, Eu, Yb, Lu) в якості проміжних фаз.

Кривизна фронту кристалізації H обумовлена співвідношенням осьових і радіальних потоків тепла. Для отримання кристалів циліндричної морфології, які не мають мозаїчної структури і з низьким рівнем внутрішніх напруг, важливо підтримувати кривизну фронту кристалізації постійною (плоскою або незначно випуклою) протягом всього процесу вирощування.

При вирощуванні кристалів було встановлено, що значення H/D , визначене як відношення кривизни фронту кристалізації H до діаметру кристала D , збільшувалося протягом ростового процесу при постійному діаметрі кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (рис. 2.3). Збільшення кривизни фронту кристалізації H при постійному діаметрі кристала D є результатом зміни співвідношення осьового і радіального теплових потоків. Таким чином, при вибраних параметрах вирощування (температурного градієнта, швидкості витягування та обертання) у кристалізаційному вузлі при зменшенні рівня розплаву осьовий потік тепла перевершує над радіальним потоком тепла. Така поведінка кривизни фронту кристалізації при вирощуванні монокристалів відома та описана, наприклад, [156].

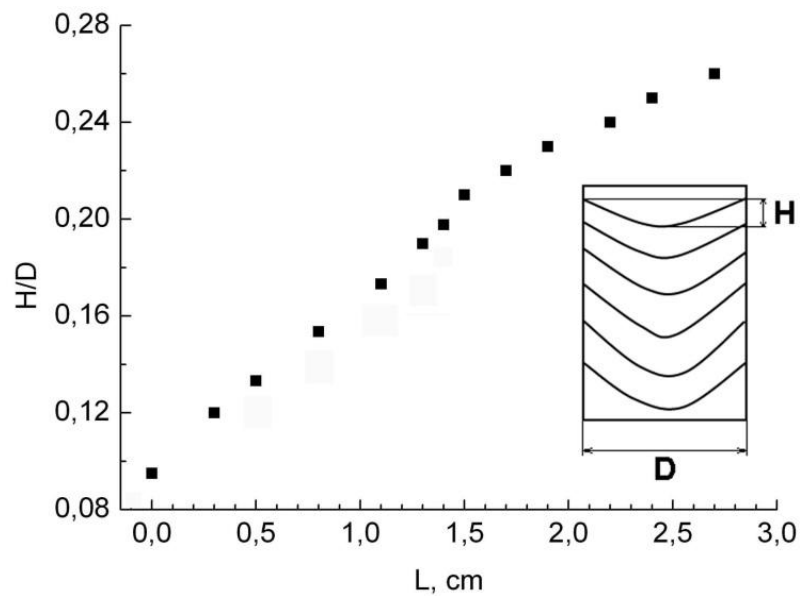
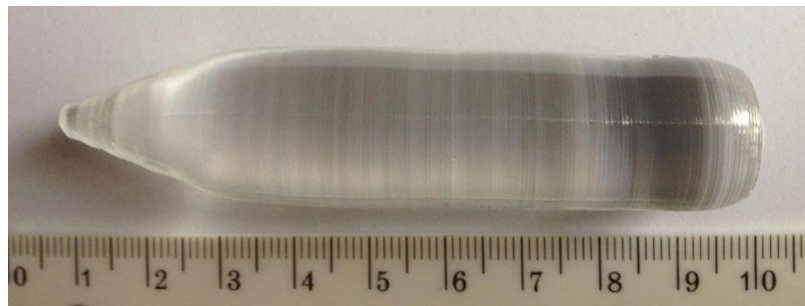
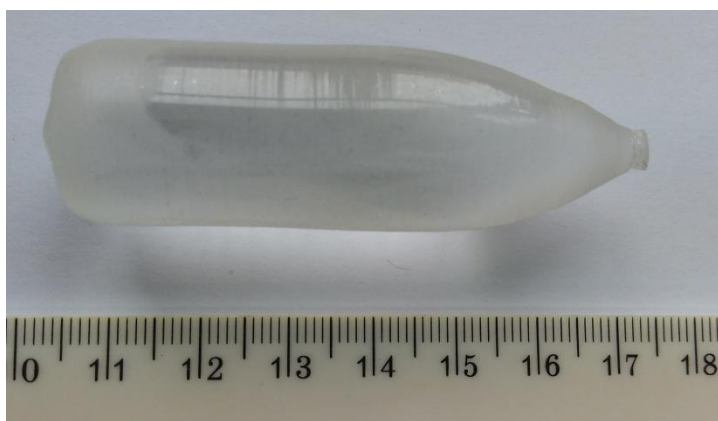


Рисунок 2.3 - Співвідношення H/D для циліндричної частини кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$.

Використання шихти, синтезованої згідно п.2.2.1 (описаному в патенті) і яка містила 95-97 мас.% фази $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, в описаних умовах дало змогу виростити монокристали об'ємом 60-70% від обсягу розплаву без домішкових фаз, як в аргоні, так і в повітряній атмосфері з використанням Pt і Ir тиглів.



а



б



в

Рисунок 2.4 - Загальний вид кристалів:

а - $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, б - $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, в - $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$.

При вирощуванні активованих Nd кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Gd), Nd вводився в шихту у вигляді попередньо синтезованої сполуки $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$. Концентрація Nd знаходилася в межах 1-3 мас.%. Згідно даним хімічного аналізу коефіцієнт розподілу неодиму в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Gd) становить приблизно 1.

У вибраних технологічних умовах були вирощені чисті та активовані Nd монокристали ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Gd), що не містять дефектів (газові бульбашки, тріщини). Згідно даним хімічного аналізу, сумарна концентрація неконтрольованих домішок для кожного кристала не перевищувала $(2 - 3) \cdot 10^{-3}$ мас.%. Розміри кристалів складали: діаметри - до 25 мм, довжини до 80 мм (рис.2.4).

Кристали до складу яких входить елемент, який не є домішкою і який обумовлює спектральні властивості кристала в літературі мають назву самоактивовані. Такі кристали представляють великий інтерес для мікродіпових лазерів. Зокрема, кристал $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_3$ характеризується одним з найнижчих порогів лазерної генерації серед оксидних кристалів [157]. З метою визначення межі варіювання концентрації Nd в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Gd) була продемонстрована можливість вирощування монокристалів $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, де Y або Gd повністю заміщені на Nd. Була проведена серія вирощувань і вперше показана можливість вирощування монокристалів такого складу. Кристали $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ були вирощені в умовах, при яких були вирощені кристали $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Gd). Для цього була використана шихта синтезована згідно п.2.2.1. Як показали експерименти по вирощуванню кристалів, дана сполука має конгруентний характер плавлення і для вирощування кристалів може бути успішно використаний метод Чохральського. Слід зазначити, що згідно даним авторів монокристали $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ вирощені вперше (рис. 2.4г).

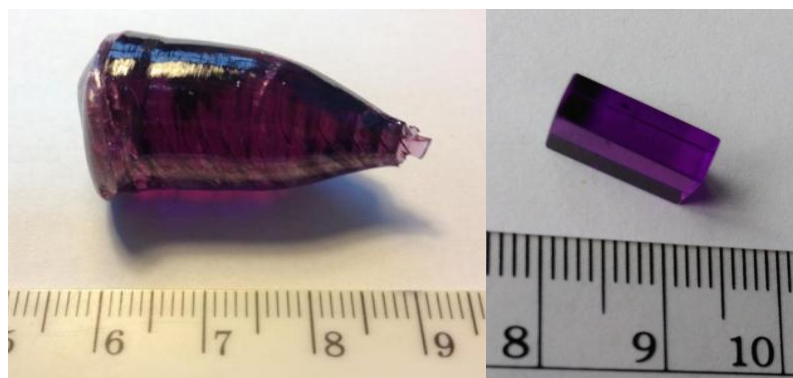


Рисунок 2.4 г – Вид кристала $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ та елемент.

2.3 Кристалічна структура кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)

2.3.1 Прибори і методики для дослідження кристалічної структури та її дефектів.

Кристалічна структура кристалів була досліджена за допомогою порошкового дифрактометра Брегга-Брентано (X'Pert Pro Alpha1 MPD,

Philips/PANalytical), що працює в режимі безперервного сканування падаючого пучка та оснащеного монохроматором Ge (111) і детектором виробництва «Johansson». $\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінювання використовувалося в експериментах по вивченню кристалічної структури.

Дефектна структура кристалів була досліджена за допомогою рентгенівської дифракції з використанням лабораторного дифрактометра X'Pert MRD ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінювання, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) з високою роздільною здатністю. Були проаналізовані криві коливання та карти зворотного розсіювання симетричних $0\ 0\ 30$ і асиметричних $1\ 0\ 16$ рефлексів. Рентгеноструктурні дослідження були проведені в Інституті фізики ПАН (м.Варшава, Польща).

Дослідження дефектів в кристалах проведено методом рентгенівської топографії з використанням «білого» синхротронного випромінювання дослідної станції VM05 на ESRF (м.Гренобль, Франція).

Рентгенівська топографія з використанням синхротронного випромінювання дозволяє досліджувати дефекти в монокристалічних зразках в досить великому діапазоні. Цей метод дає можливість характеризувати такі дефекти, як дислокації, дефекти упаковки, границі монокристалічних зерен, напруження. Наприклад, щільність дислокацій, яка може бути виявлена становить $10^{-2} - 10^{-4} \text{ см}^{-2}$. Верхня межа сильно залежить від товщини кристала. Якщо щільність дислокацій занадто висока, може бути встановлена лише флуктуація їх щільності, а також деформація самого зразка. Механізм формування зображення рентгенівських топограм є наслідком так званої "орієнтації контрасту". Щоб краще зрозуміти це, можна використовувати просту аналогію з класичної оптики. Якщо оптичне дзеркало деформується, то дзеркальне відображення даного об'єкта буде деформуватися відповідно до деформації дзеркальної поверхні. У нашому випадку ці «дзеркала» є кристалографічними площинами в наших зразках. Різні площини кристалічної решітки по-різному орієнтовані в просторі і призводять до різної деформації дифрагованого випромінювання [158-161].

2.3.2 Особливості кристалічної будови $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)

Кристали $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd) відносяться до орторомбічної сингонії (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$) [144]. В цій структурі катіони Ca та RE статистично розподілені по трьом нееквівалентним кристалографічним позиціям. Основу цієї кристалічної структури становить каркас з трьох типів (Ca, RE) – поліедрів з вісьмома вершинами. Бор в цій структурі є трьох координований і утворює плоскі бор-кисневі ізолювані між собою трикутники, які мають спільні ребра з (Ca, RE) – поліедрами (рис. 2.5).

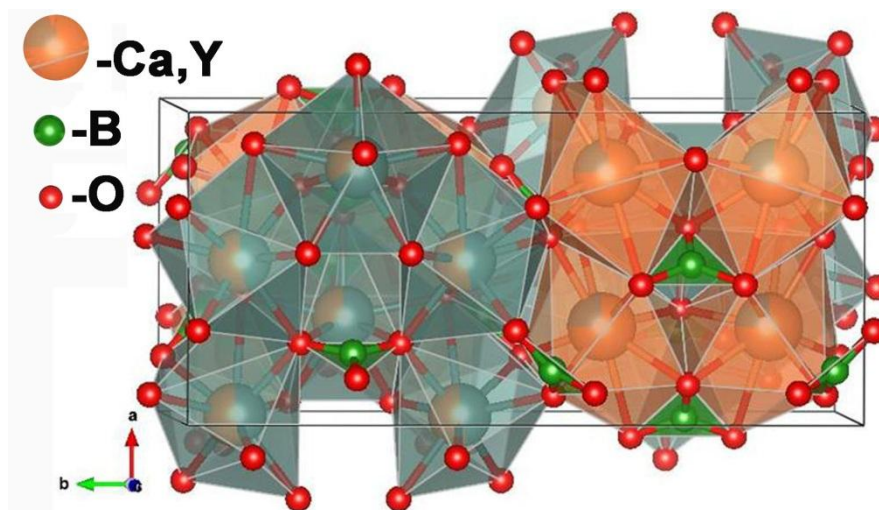


Рисунок 2.5 - Елементарна комірка кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$.

Дослідження кристалічної структури кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd) за допомогою методу порошкової дифракції підтверджує, що всі кристали належать до орторомбічної сингонії (просторова група $Pnma$). Параметри їх елементарних комірок наведені в таблиці 2.1. Як видно з таблиці 2.1, параметри елементарних комірок сполук $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd), опублікованих раніше відрізняються від даних отриманих для монокристалів.

Відомо, що параметри елементарної комірки кристала залежать від домішок і дефектів (вакансій, міжвузельних атомів і т.д.). У свою чергу, наявність неконтрольованих домішок і дефектів буде залежати від чистоти

реагентів і технології вирощування кристалів. Таким чином, відмінність параметрів елементарної комірки є результатом використання різних способів отримання сполуки - твердофазного синтезу порошків і прямої кристалізації з розплаву методом Чохральського.

Таблиця 2.1 - Параметри елементарної комірки кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE- Y, Nd, Gd).

	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Джерело
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ полікристал	7.1554(2)	15.4667(3)	8.5583(3)	947.15(4)	[162]
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ монокристал	7.1517(2)	15.4691(4)	8.5577(2)	946.74(4)	
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ полікристал	7.1953(3)	15.5348(7)	8.6197(4)	963.49	[163]
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ монокристал	7.1922(2)	15.5416(4)	8.6190(2)	963.41(4)	
$\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ монокристал	7.2384(1)	15.7121(2)	8.6666(1)	985.66(2)	

Кристалічна структура $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ була розшифрована вперше. Встановлено, що дана сполука є ізоструктурною сполукам $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE- Y, Gd). Параметри її елементарної комірки приведені в таблиці 2.1. Як видно з таблиці 2.1, з ростом іонного радіуса рідкісноземельного катіона (R_Y (1.019 Å) $\rightarrow R_{Nd}$ (1.053 Å) $\rightarrow R_{Gd}$ (1.109 Å)) спостерігається збільшення параметрів елементарної комірки. (Тут і в наступних главах використовуються іонні радіуси із роботи [164].)

Таблиця 2.2 – Ймовірності розподілення катіонів Ca та RE по кристалографічним позиціям $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd).

	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$		$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$		$\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$	
	Ca	Y	Ca	Gd	Ca	Nd
1	6.11(11)	1.89(11)	6.11(10)	1.89(10)	5.79(7)	2.21(7)
2	4.40(13)	3.60(13)	4.42(13)	3.58(13)	4.14(10)	3.86(10)
3	1.66(7)	2.34(7)	2.12(6)	1.88(6)	2.87(4)	1.13(4)
SUM	12.17	7.83	12.65	7.35	12.8	7.2

В залежності від іонного радіуса рідкісноземельного катіона були розраховані ймовірності заповнення кристалографічних позицій. Для кожної $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd) сполуки реалізується типовий розподіл катіонів Ca і RE по кристалографічним позиціям (таблиця 2.2). Зміна іонного радіуса катіона RE призводить до перерозподілу катіонів.

2.4 Дефекти в кристалах

2.4.1 Методика визначення елементного складу кристалів

При синтезі сировини і отриманні монокристалів складних боратних сполук актуальним завданням є контроль хімічного складу, оскільки порушення стехіометрії істотно впливає на фізичні властивості монокристалів.

Визначення стехіометричного співвідношення основних компонентів в різних сполуках є складною аналітичною задачею. Для кількісного визначення ітрію, кальцію і бору в їх суміші використовують різні методи [165-167], однак не всі методи аналізу дозволяють досягти високої точності визначення. Для визначення основних компонентів, таких як ітрій, кальцій, бор точність аналізу повинна бути досить високою - до 0,3% мас. Аналізу аналогічних сполук присвячено невелике число робіт [168], але і вони поступаються по точності об'ємним методам. При аналізі системи Y-Ca-B об'ємними методами істотним недоліком є попереднє розділення елементів, і

як наслідок, велика тривалість аналізу. Тому для визначення основних компонентів в шихті і монокристалах подвійних боратних сполук об'ємними методами без попереднього розділення компонентів був розроблений новий метод аналізу [169]. Важкорозчинні сполуки $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd), чисті, та активовані різним домішками переводили в розчин, використовуючи суміш азотної і соляної кислот. Для визначення рідкісноземельного елемента (або суми його і рідкісноземельної домішки) і кальцію застосовано комплексонометричний метод [170]. Рідкісноземельний елемент визначали титруванням ЕДТА в уротропіновому середовищі при $\text{pH}=5,6-5,7$ в присутності індикатора ксіленолового оранжевого. У аликвотній частині розчину визначали сумарний вміст ітрію і кальцію зворотним титруванням надлишку ЕДТА сульфатом цинку в хлоридно-аміачному буферному середовищі при $\text{pH} 10$; вміст кальцію вираховували за різницею. Для кристалів $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ концентрації кальцію визначали шляхом екстракції 1-феніл-3-метил-4-бензоіл-5-піразолону. Бор визначали алкаліметричним методом, замаскувавши рідкісноземельний елемент (або суму його і домішки) додаванням ЕДТА в кількості, еквівалентній їх змісту, і титрування комплексної борногліцерінової кислоти в присутності індикатора фенолфталеїну.

2.4.2 Хімічний склад кристалів подвійних боратів

Для кожного методу вирощування притаманні характерні для нього дефекти, які визначаються також, хімічним складом і особливостями структури сполуки, умовами вирощування. Наприклад, при вирощуванні з розплавів кристалів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, в кристалах формуються антивузлові дефекти - рідкоземельні катіони займають позицію алюмінію. У той же час, при вирощуванні епітаксійних плівок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ методом TSSG (із розчину-розплаву) - ці дефекти відсутні [171]. Тому був проведений аналіз хімічного складу кристалів вирощених в аргоні і повітряній атмосфері.

Було проаналізовано: серію кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощених в повітрі, серію кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощених в аргоні, серію $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ кристалів, вирощених в аргоні, серію кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощених в повітрі, серію кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощених в аргоні.

Аналіз складів кристалів показує, що у всіх кристалах, вирощених як в аргоні, так і повітряної атмосфері спостерігається відхилення від стехіометричного складу. Зокрема, порушується співвідношення Ca/RE і спостерігається дефіцит бору (таблиця 2.3).

Для ряду кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощених в аргоні і в повітрі, відхилення співвідношення Ca/Y від стехіометричного коливалося в межах 10%, дефіцит бору не перевищував 6%. Для серії кристалів $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощених в аргоні, відхилення співвідношення Ca/Nd не перевищувало 6%, а концентрація бору була близька до стехіометричної. Для серій кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощених в аргоні і в повітрі, відхилення співвідношення Ca/Gd досягало 7%. Дефіцит бору знаходився в межах 0 - 1,5 %.

Таблиця 2.3 - Концентрації елементів в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd).

Кристал	Концентрація елементів в кристалах, мас.%			
		RE	Ca	B
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	Теорія	33,3	22,5	8,1
	Аргон	33,3±0,1	22,3±0,1	7,9±0,1
	Повітря	33,4±0,1	22,2±0,1	7,6±0,1
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	Теорія	46,9	17,9	6,5
	Аргон	46,8±0,1	18,0±0,1	6,5±0,1
	Повітря	45,8±0,1	18,2±0,1	6,4±0,1
$\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$	Теорія	44,8	18,7	6,7
	Аргон	44,4±0,1	19,5±0,1	6,8±0,1

Поясненням того, що кристали вирощені в інертній атмосфері демонстрували менший дефіцит бору пов'язано з тим, що в швидкість випаровування оксиду бору вища в середовищах, які містять кислоти [172].

Для кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ довжиною 90 мм, вирощеного в аргоні досліджено розподіл компонентів вздовж кристала. У верхній частині кристала відхилення від стехіометричного співвідношення Ca/Y було не більше 5%, а в нижній частині кристала - 9%. Невеликий дефіцит бору спостерігався уздовж кристала, але концентрація бору була постійною (рис. 2.6).

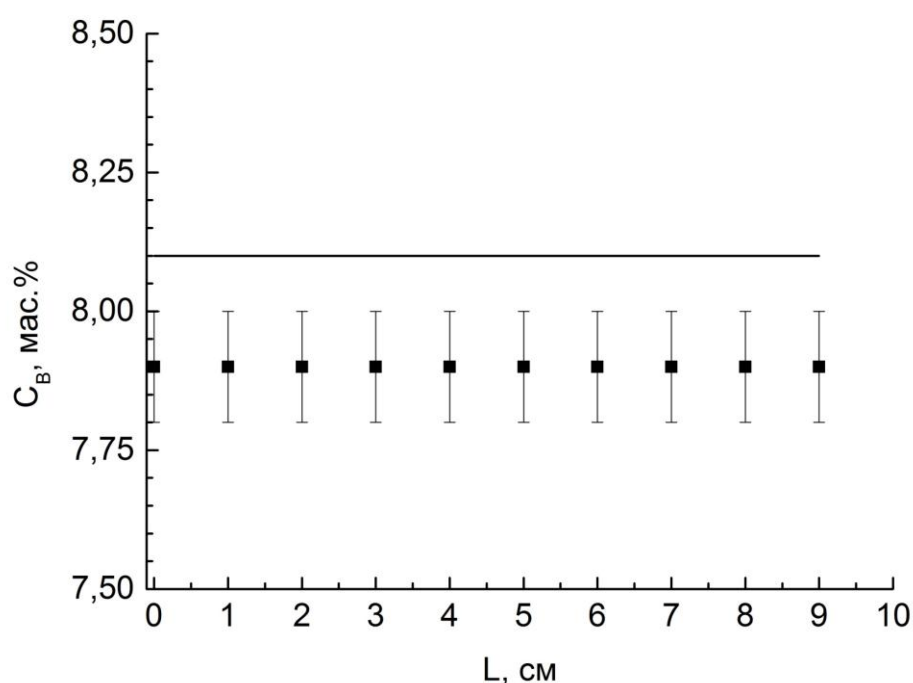
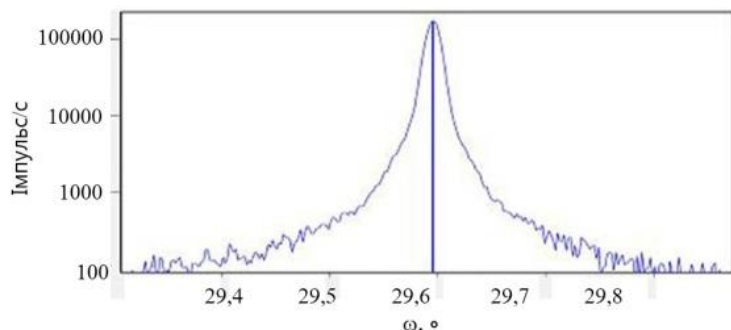


Рисунок 2.6 - Розподіл бору уздовж кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$. Лінія відповідає стехіометричній концентрації бору.

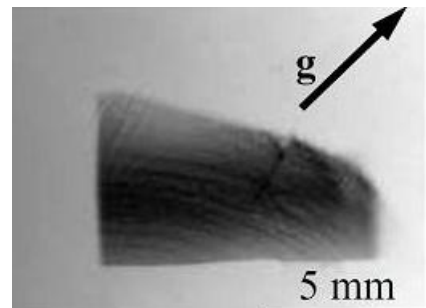
2.4.3 Дефектна структура кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd)

На рис.2.7 представлена крива коливання рентгенівської дифракції та рентгенівська топограма кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (1 мас.%). Напівширина кривої коливання рентгенівської дифракції $\text{FWHM} = 22$ кутових секунд. Отримана величина FWHM всього в 5 раз більше, ніж для ідеального

кристала кремнію. Зображення, отримане методом рентгенівської топографії підтверджує відсутність блоків та високу однорідність хімічного складу дослідженого зразка. Карта зворотного розсіювання в геометрії ω scan симетрична. Все це вказує на хорошу однорідність кристала.

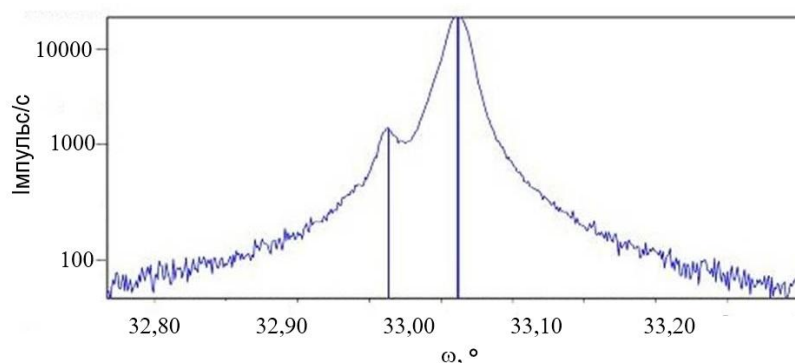


а

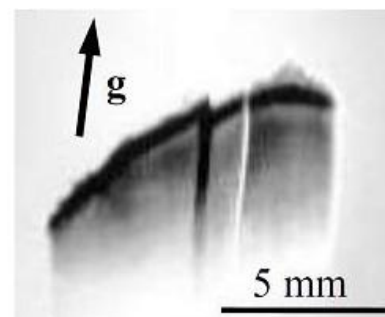


б

Рисунок 2.7 - Крива коливання рентгенівської дифракції (а) в геометрії ω scan та рентгенівська топограма (б) кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$. Стрілка вказую напрямок падаючого променя.



а



б

Рисунок 2.8 - Крива коливання рентгенівської дифракції (а) в геометрії ω scan та рентгенівська топограма (б) кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Стрілка вказую напрямок падаючого променя.

На рис. 2.8 представлена крива коливання рентгенівської дифракції в геометрії ω scan та рентгенівська топограма кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Аналіз форми кривої коливання рентгенівської дифракції (присутність 2 піків) вказує на наявність двох блоків з кутами розорієнтації, які не перевищують

0,2 град. Зображення, отримане методом рентгенівської топографії також підтверджує наявність блоків в цьому зразку.

Взагалі, згідно даним рентгенівської дифракції, отриманих для різної геометрії експерименту та рентгенівської топографії, більшість досліджених кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd), чистих та з різними концентраціями Nd, складаються з декількох крупних блоків з кутами розорієнтації до 0,1 градуса.

Підібрані в даній роботі оптимальні умови вирощування кристалів дозволили отримувати практично безблочні монокристали з напівшириною кривої коливання не більше 22 кут. сек. В таблиці 2.4 приведені порівняльні характеристики кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd), чистих та з різними концентраціями Nd, досліджених за допомогою методів рентгенівської дифракції високої роздільної здатності та рентгенівської топографії з використанням синхротронного випромінювання білого світла.

Таблиця 2.4 – Порівняльні характеристики кристалів досліджених за допомогою різних методів рентгенівської дифракції.

	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (2 мас.%)	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (2,63 мас.%)
RSM	2 кристалічних блока, кут розорієнтації $\Delta\Omega = 0,02^\circ$, девіація хімічного складу між блоками відсутня	3 кристалічних блока, кути розорієнтації $\Delta\Omega = 0,04^\circ$, девіація хімічного складу між блоками відсутня	2 кристалічних блока, кут розорієнтації $\Delta\Omega=0,1^\circ$, хімічний склад блоків відрізняється	2 кристалічних блока, кут розорієнтації $\Delta\Omega = 0,06^\circ$, девіація хімічного складу між блоками відсутня

ω scan	Незначна кривизна площини (001) – до $0,1^\circ$	Незначна кривизна площини (001) – до $0,1^\circ$	Кривизна площини (001) – до $0,2^\circ$	Незначна кривизна площини (001) – до $0,05^\circ$
2θ - ω scan	Відхилення кута Брега в межах $0,005^\circ$ - хімічний склад вздовж кристала і перепенікулярно площині вимірювання RSM однорідний	Відхилення кута Брега в межах $0,008^\circ$ - хімічний склад вздовж кристала і перепенікулярно площині вимірювання RSM однорідний	Відхилення кута Брега в межах $0,02^\circ$ - хімічний склад вздовж кристала і перепенікулярно площині вимірювання RSM практично однорідний	Відхилення кута Брега в межах $0,006^\circ$ - хімічний склад вздовж кристала і перепенікулярно площині вимірювання RSM однорідний
WBST	Спостерігається мікромозаїчна структура та дислокації, границі зерен	Спостерігається мікромозаїчна структура та дислокації, границі зерен	Спостерігається мікромозаїчна структура та дислокації, границі зерен	Спостерігається мікромозаїчна структура та дислокації, границі зерен, ростова смугастість

RSM – дані, отримані на підставі побудови і аналізу карти зворотного рентгенівського розсіювання кристалів.

ω scan – дані, отримані при дослідженні кристалів за допомогою рентгенівської дифракції в геометрії ω scan.

2θ - ω scan – дані, отримані при дослідженні кристалів за допомогою рентгенівської дифракції в геометрії 2θ - ω scan.

WBST – дані, отримані методом топографії з використанням «білого» синхротронного випромінювання.

Структурна досконалість кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ не відрізняється від структурної досконалості інших багатокомпонентних оксидних кристалів - середні значення напівширини кривої коливання рентгенівської дифракції знаходяться в діапазоні 32–131 кутових секунд, яка знаходиться на одному рівні для інших боратних кристалів. Кристали не містили інофазних домішок та включень газових бульбашок, які раніше спостерігалися та були описані для аналогічних ортоборатів.

Кристали $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ характеризуються основними типами дефектів: мало-кутові границі між кристалічними блоками, вигин кристалографічних площин, мікромозаїка та дислокації. Результати вивчення дисперсії параметрів елементарної комірки вказують на однорідність хімічного складу зразків кристалів. Типові дефекти в кристалах - кристалічні блоки з малими кутами розорієнтації ($0,06^\circ$), мікромозаїка, деформація (вигин) кристалографічних площин.

Було встановлено, що площини (001) деформовані для кожного зразка, і їх нерівності змінюють знак в межах одного блоку. Радіус вигину для даного типу кристалів становить порядку декількох десятків метрів (за винятком невеликих ділянок біля граничної кромки зразка). Ці величини порівняні з тими, які досягаються для комерційних напівпровідникових кристалів.

Зображення ω -сканів, виміряні за допомогою аналізатора для послідовності точок на поверхні зразків, також виявили блокову структуру деяких кристалів з кутами розорієнтації в діапазоні $0,01$ - $0,06^\circ$. Таким же чином були зібрані сканування зображень 2θ - ω і показано, що хімічний склад кристалів є рівномірним. Про це свідчить той факт, що зміни кута Брегга (а отже, і зміни параметрів елементарної комірки), виміряні вздовж кристалів, незначні - вони не перевищують $0,01\%$. Тільки для кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$

вони сягали значення 0,1%, але це було пов'язано з наявністю невеликого зерна з дещо іншим хімічним складом.

2.4.4 Центри забарвлення в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y,Gd)

Спектри оптичного пропускання кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощених в повітряній атмосфері та в аргоні представлені на рис 6.1а. Фундаментальний край смуги поглинання для обох кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ однаковий і лежить в області 210 нм. При цьому, спектр оптичного пропускання кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, вирощеного в повітряній атмосфері демонструє додаткове поглинання в діапазоні 240-340 нм.

Така ж ситуація спостерігається і для кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ (рис. 2.9б). Фундаментальний край смуги поглинання для обох кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ однаковий (220 нм), але оптичне пропускання для $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ кристала, вирощеного в повітрі нижче. Додаткове поглинання в діапазоні 240-380 нм спостерігається для обох кристалів, але для $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ кристала, вирощеного в повітрі додаткове поглинання є більш інтенсивним.

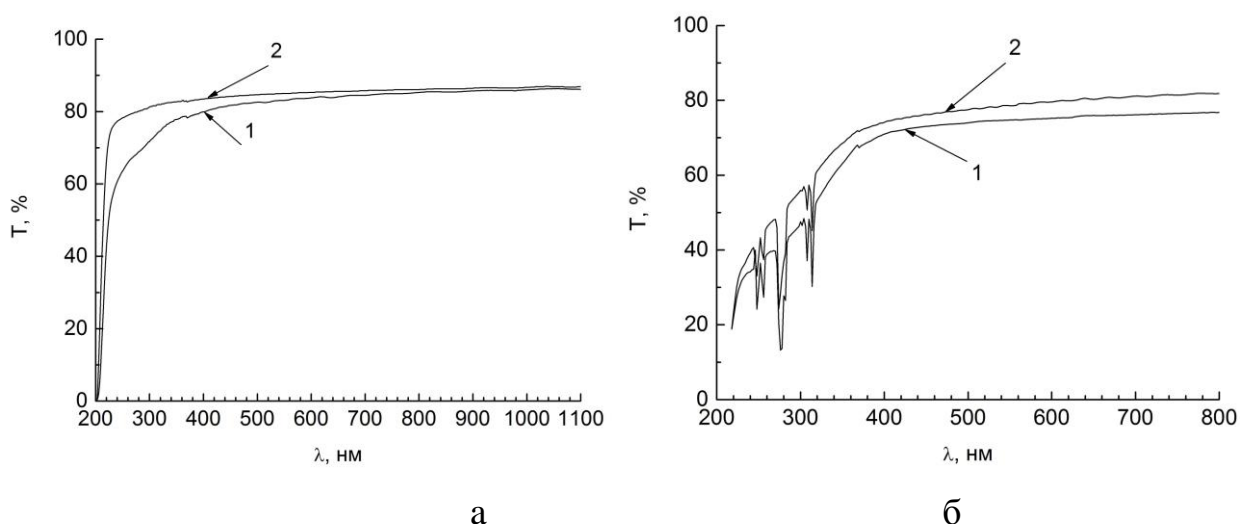


Рисунок 2.9 - Спектри оптичного пропускання кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd) вирощених в повітрі (крива 1) і аргоні (крива 2):

а - $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, б - $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$.

Так як центри забарвлення формуються більш ефективно в кристалах, склад яких відхиляється від стехіометричного, було проведено хімічний аналіз вирощених кристалів.

У всіх кристалах, вирощених як в аргоні, так і в повітрі спостерігається відхилення від стехіометричного складу, що призводило до дефіциту позитивного заряду. Очевидно, що для дотримання електронейтральності кристала і компенсації дефіциту позитивного заряду необхідно утворення зарядокompенсуючих дефектів в аніонній підгратці $[B_{4-x}(\square_B)_xO_{12-y}(\square_O)_y]$, де \square_B і \square_O - вакансії бору і кисню, відповідно. Згідно з даними хімічного аналізу дефіцит бору був виявлений для кристалів $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ (RE-Y, Gd), вирощених як в аргоні, так і в повітрі. Причому, в кристалах вирощених в повітрі дефіцит бору був більше. Очевидно, що в кристалах вирощених в аргоні будуть переважати кисневі вакансії. А концентрація вакансій бору буде вище в кристалах, вирощених в повітряній атмосфері через більш високу швидкість випаровування бору з поверхні розплаву в середовищі, яке містить пари кислот (повітря) [172].

Таким чином було встановлено, що центри забарвлення, які створюються на стадії вирощування кристала, обумовлені утворенням дефектів в аніонній підгратці. Приймаючи до уваги отримані дані, можна зробити висновок, що для отримання кристалів високої оптичної якості необхідне використання інертної атмосфери, тому що такі умови не призводять до формування центрів забарвлення на стадії вирощування. Для кристалів, вирощених в повітряній атмосфері дефіцит бору вище, ніж для вирощених в інертній атмосфері.

2.5 Механічні характеристики подвійних боратів

$Ca_3RE_2(BO_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)

2.5.1 Метод вимірювання мікротвердості

Мікротвердість H_v отриманих кристалів досліджували методом Віккерса при використанні алмазної піраміди при навантаженні 100 г, прилад

ПМТ-3 [173]. Зразки для досліджень були вирізані із центральної циліндричної частини кристалів і орієнтовані по трьом кристалографічним площинам. Дослідження мікротвердості проведено для площин (100), (001) і (010). Мікротвердість визначалася як середня величина десятих вимірювань для однієї площини.

2.5.2 Мікротвердість подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)

Відображення індентора для всіх кристалографічних площин кристалів не було симетричним. Також для всіх кристалів була встановлена залежність мікротвердості H_v від різних кристалографічних площин. Це свідчить про те, що кристали подвійних боратів характеризуються анізотропією 1-го та 2-го типу.

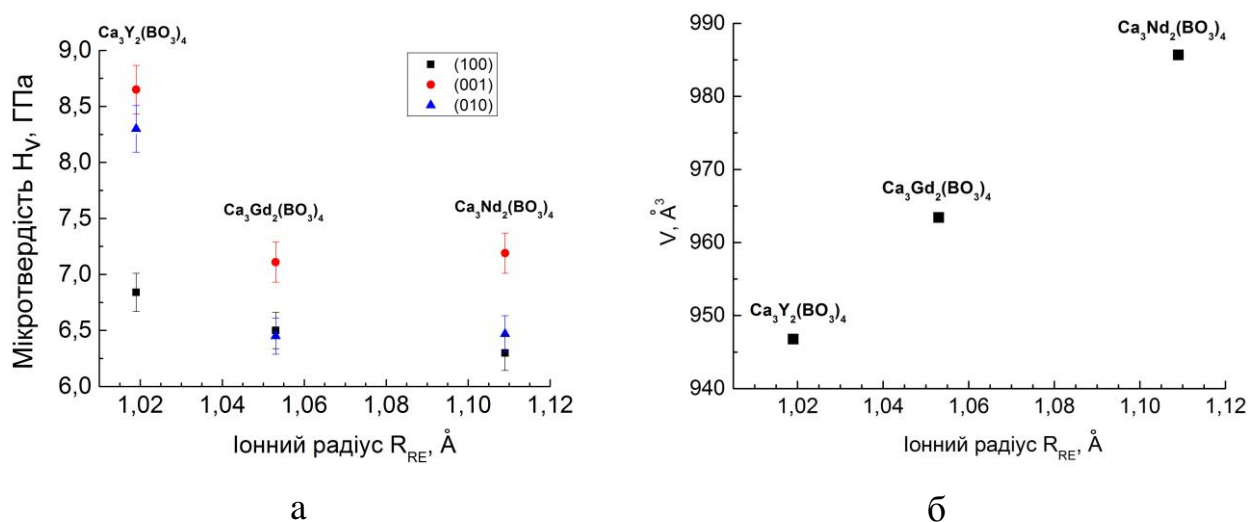


Рисунок 2.10 - Залежності мікротвердості H_v (а) та об'єму елементарної комірки V (б) від іонного радіуса R_{RE} рідкісноземельного катіона.

Для всіх кристалів максимальне значення мікротвердості H_v спостерігалася для площини (001). Зі збільшенням іонного радіуса рідкісноземельного катіона об'єм елементарної решітки збільшується (рис.2.10б). Максимальна величина мікротвердості H_v кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ спостерігалася для кристалографічних площин (010) і (001). Зі збільшенням

іонного радіуса (кристали $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ і $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$) мінімальні значення мікротвердості H_v спостерігалися для площин (100) і (010) кристалів. Таким чином, при збільшенні іонного радіуса рідкісноземельного катіона відбувається і зміна щільності упаковки кристалографічних площин (рис.2.10а), яка пов'язана перерозподілом катіонів Ca та РЗЕ по кристалографічним позиціям.

2.6. Теплофізичні характеристики подвійних боратів

$\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)

Одним з основних параметрів, що характеризують активне лазерне середовище і визначають область застосування лазера, є коефіцієнт теплопровідності k . Існуюча теорія [174] не дозволяє достовірно його розраховувати для багатоконпонентного матеріалу. Тому дослідження температурної залежності коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ представляє значний науковий і практичний інтерес.

2.6.1 Методики та обладнання для вимірювання теплопровідності

Для вивчення теплопровідності були виготовлені орієнтовані зразки у формі паралелепіпедів з розмірами $6 \times 6 \times 20$ мм³. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності k (Т) в інтервалі 50 - 300 К досліджувалася методом стаціонарного поздовжнього потоку. Апаратура і методика вимірювань описані в [175]. Для забезпечення плоскої форми ізотермічних поверхонь резистивний нагрівач кріпився на торцевій поверхні зразка. Похибка визначення величини коефіцієнта теплопровідності не перевищувала $\pm 6\%$. Дослідження теплопровідності було проведено на обладнанні Брянського державного університету ім. І.Г.Петровського (м.Брянськ, Росія).

2.6.2 Теплопровідність подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd)

Як видно з рис. 2.11, для всіх кристалів боратів, спостерігалася поведінка температурної залежності теплопровідності $k(T)$, яка є характерною для розупорядкованих середовищ - стекло, а не для монокристалічних матеріалів. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ є незначно зростаючими. За абсолютною величиною отримані значення коефіцієнта теплопровідності є типовими для стекло [176]. В області кімнатної температури вони варіюються в вузьких межах - між $0,90 \pm 0,05$ Вт/(м К) і $1,04 \pm 0,06$ Вт/(м К).

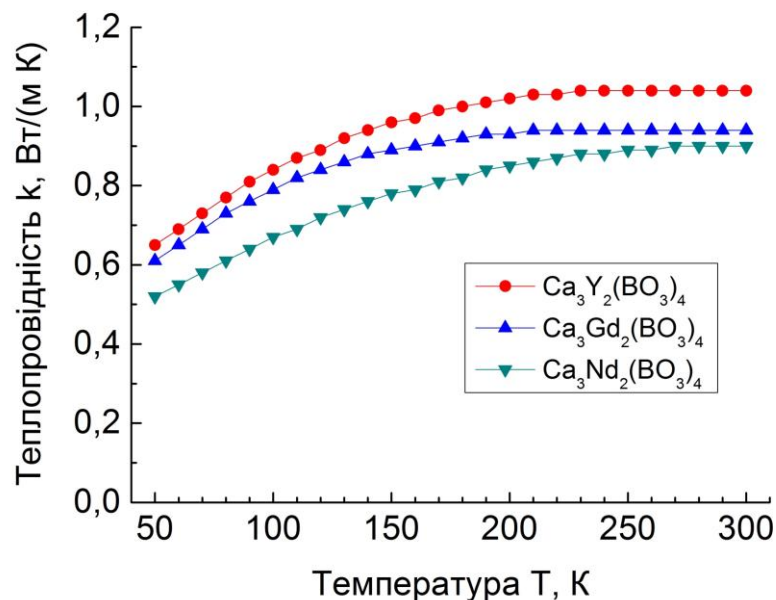


Рисунок 2.11 - Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd).

Температурні залежності $k(T)$ можуть бути апроксимовані поліномом виду:

$$k(T) = AT^3 + BT^2 + CT + D \quad (2.2)$$

Значення коефіцієнтів A, B, C, D, для досліджених кристалів наведені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Коефіцієнти A, B, C, D.

	A, 10^{-8} Вт/(м К ⁴)	B, 10^{-5} Вт/(м К ³)	C, 10^{-3} Вт/(м К ²)	D, Вт/(м К)
Ca ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄	1,75	-1,889	6,27	0,382
Ca ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄	0,4031	-0,8876	4,184	0,334
Ca ₃ Nd ₂ (BO ₃) ₄	3,295	2,646	7,067	0,316

Як видно із рис. 2.11 заміна рідкісноземельного катіону не впливає на температурну залежність теплопровідності кристалів і незначно змінює її абсолютну величину.

Монотонне зростання залежностей $k(T)$ при збільшенні температури можна інтерпретувати наступним поясненням. Відповідно до загальноприйнятих уявлень про фононний теплоперенос, коефіцієнт теплопровідності можна представити у вигляді Дебаєвського вираження

$$k = C l v/3 \quad (2.3)$$

де C - теплоємність одиниці об'єму, v - середня швидкість поширення фононів (звуку), l - середня довжина їх вільного пробігу [177]. За умови інтенсивного фононного розсіювання на структурних дефектах величина l наближається до мінімально можливого значення і мало змінюється з температурою. Швидкість звуку слабо залежить від температури. Тому при невисоких температурах зростання теплоємності визначає збільшення теплопровідності.

Кристали Ca₃RE₂(BO₃)₄ (RE-Y, Nd, Gd) мають практично однакове значення теплопровідності, тому можна зробити висновок, що заміщення рідкісноземельних катіонів не впливає суттєво на розсіювання фононів в порівнянні з інтенсивним розсіюванням фононів на інших неоднорідностях структури. Оскільки теплопровідність кристала безпосередньо пов'язана з

теплоємністю, можна зробити висновок про її ідентичність для цього ряду кристалів.

2.7 Наведене поглинання в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd)

Центри забарвлення утворені внаслідок опромінення іонізуючим випромінюванням негативно впливають на функціональні характеристики активних елементів лазерної техніки, знижують термін їх служби. Ефективність формування індукованих центрів забарвлення в кристалах залежить від багатьох факторів, таких як обрана методика і умови вирощування, домішки, особливості кристалічної структури та інші., наприклад, [178].

Спектри оптичного поглинання були виміряні до і після опромінення з використанням спектрофотометра "Perkin Elmer" в діапазоні 200-1100 нм. Для цього використовувалося джерело рентгенівського випромінювання, доза 3000 Р. Час після опромінення до початку вимірювань спектрів поглинання не перевищував 15 хв. Наведений коефіцієнт поглинання ΔK розраховували як

$$\Delta K = (D_{\text{irr}} - D) / h, \quad (2.4)$$

де D_{irr} і D - оптичні щільності після і до опромінення, відповідно, h - товщина зразка.

Чисті кристали $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd) набувають забарвлення після рентгенівського опромінення. Коефіцієнти наведеного поглинання ΔK для $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd) кристалів представлені на рис. 2.12. Для обох кристалів пік наведеного поглинання представляє собою суперпозицію елементарних піків з максимумами поглинання при 440 і 400 нм, відповідно. Було зроблено розкладання спектра методом Гауса, і краща апроксимація піків наведеного поглинання була отримана при розкладанні на три гаусіана для обох кристалів. Як правило, кожен гаусіан може відповідати за один

наведений центр забарвлення. Але можлива ситуація, коли один гаусіан відповідає за два центри або більше.

Відновлення оптичного пропускання кристалів починалося при 120 °С і після відпалу при 180 °С знову поверталось до початкових значень. Сигнал термостимульованої люмінесценції не спостерігався для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd) в спектральному діапазоні 200-750 нм і температурному інтервалі 50-400 °С.

Слід зазначити, що наведений коефіцієнт поглинання ΔK для кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ (рис. 2.12б) приблизно в два рази вище, ніж для $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (рис. 2.12а) при тій же самій дозі опромінення. Це добре корелює з більш високою концентрацією вакансій бору в кристалі $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ у порівнянні з кристалом $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (таблиця 2.6). Хоч положення максимумів наведеного поглинання для обох кристалів близькі, позиції гаусіанів різні (рис. 2.12). Тому, можна вважати, що виникнення індукованих центрів забарвлення в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd) пов'язане з наявністю вакансій бору.

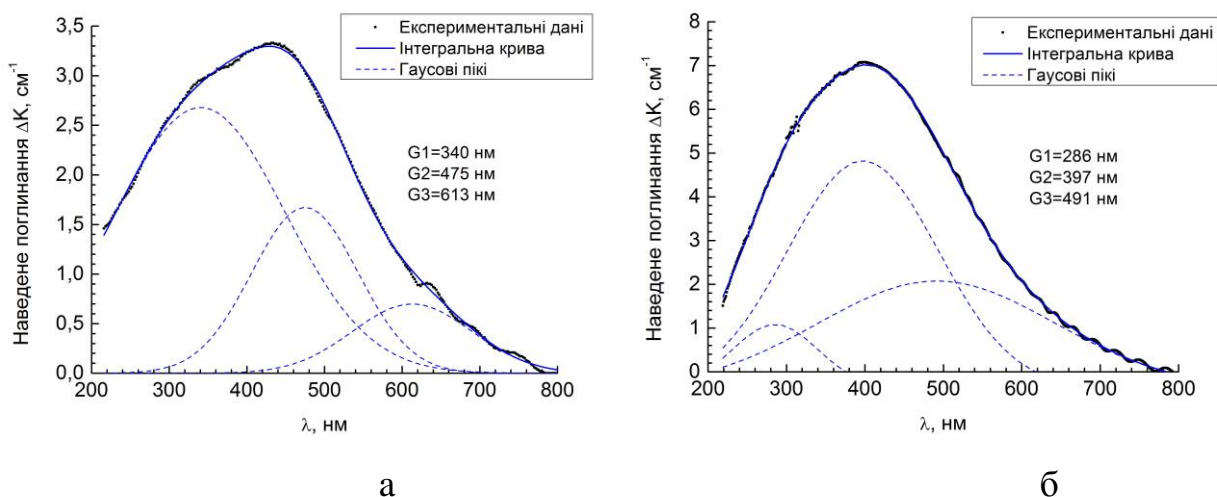


Рисунок 2.12 - Спектри наведеного поглинання кристалів
а - $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, б - $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$.

Таблиця 2.6 - Концентрація вакансій бору в кристалах

$\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd).

Кристал	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$
Концентрація вакансій бору \square_{B} , см^{-3}	$4,17 \cdot 10^{20}$	$7,4 \cdot 10^{20}$

2.8 Спектри комбінаційного розсіювання кристалів подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd)

Спектри комбінаційного розсіювання (КР) орієнтованих і полірованих зразків монокристалів були виміряні за допомогою спектрометра «Renishaw Invia», обладнаного конфокальним оптичним мікроскопом «Leica DM2500», з термоелектричним охолодженням «Rep Cam» CCD детектора і аргоновим лазером, що працює на довжині хвилі 488 нм. Спектральне розділення -2 см^{-1} . Дослідження були проведені на обладнанні Інституту низьких температур і структурних досліджень ПАН (м.Вроцлав, Польща).

Кристали подвійних боратів гадолінію та ітрію ізоструктурні і належать до орторомбічної системи з просторовою групою $R\bar{3}m$. Проведені дослідження комбінаційного розсіювання в поляризованому світлі показали, що спектри комбінаційного розсіювання відповідають боратним групам, які утворюють плоскі аніонні комплекси, де симетрія бора є C_1 або C_s . Коливання аніонного комплексу $(\text{BO}_3)^{3-}$ (точкова симетрія D_{3h}) описуються чотирма нормальними модами: $\nu_1(A_1')$ симетричне валентне коливання, $\nu_3(E')$ асиметричне валентне коливання, $\nu_2(A_2'')$ симетричне плоске деформаційне та $\nu_4(E')$ асиметричне плоске деформаційне коливання, які розташовуються в спектральних інтервалах 900-1060, 1200-1450, 650 -800 і 540-680 см^{-1} , відповідно [179-182]. Наші дослідження узгоджуються з результатами, отриманими для інших боратів, де показано, що основні коливання аніонів $(\text{BO}_3)^{3-}$ лежать в чотирьох спектральних інтервалах: 1400-1170, 880-1000, 700-820 і 550-700 см^{-1} .

Спектри комбінаційного розсіювання в поляризованому світлі були записані в геометрії зворотного розсіювання з $x(zz)\bar{x}$, $z(yu)\bar{z}$, $z(xx)\bar{z}$, $z(xu)\bar{z}$, $y(xz)\bar{y}$ і $x(zu)x$ поляризованої конфігурації. Для конфігурацій $x(zz)\bar{x}$, $z(yu)\bar{z}$, $z(xx)\bar{z}$, спостерігається тільки мода A_g . Найбільш інтенсивною та повністю поляризованою є мода ν_1 , що відповідає симетричним валентним коливанням аніонів $(\text{BO}_3)^{3-}$ та розташовується близько 930 см^{-1} . Інтенсивність деяких мод в кристалах $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ і $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ низька, тому важко спостерігати відмінності в поведінці цих мод в залежності від поляризації. Проте, найслабші моди можна виділити шляхом порівняння спектрів комбінаційного розсіювання кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ та кристала оксиборату гадолінію-кальцію [183, 184]. Положення піків, які спостерігалися в спектрах комбінаційного розсіювання кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ та їх розшифровка представлені в таблиці 2.7.

Таким чином, результати вимірювань підтверджують той факт, що боратна аніона група в кристалах $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ існує в двох формах. На підставі розрахунків динаміки решітки [184], пік 1220 см^{-1} може відповідати групі B_2O_3 симетрії C_1 , а пік в області 1350 см^{-1} - групі B_1O_3 симетрії C_s . Варто відзначити, що деформація аніонної групи тригональної симетрії досить мала.

Смуги, які спостерігаються нижче 500 см^{-1} відповідають коливанням аніонної групи та катіонів Ca^{2+} , Gd^{3+} і Y^{3+} . Точна ідентифікація цих ліній ускладнена через дуже широкі смуги в цьому діапазоні. Відповідно до аналізу інших боратних систем [182-184], можна сказати, що мода $T'(\text{BO}_3)$ розташована в області $300 - 400 \text{ см}^{-1}$, оскільки ці коливання спостерігаються для кристалів області 250 см^{-1} . Трансляційні коливання іонів металів слабо видно, оскільки вони накладаються на коливання боратної групи. Однак вони також можуть бути ідентифіковані на підставі аналізу інших боратних сполук. Коливальні рухи іонів Ca^{2+} дають внесок в пік, що спостерігається в області $120 - 300 \text{ см}^{-1}$, в нашому випадку їх можна спостерігати в області 260 см^{-1} .

Таблиця 2.7 – Експериментальні положення піків комбінаційного розсіювання в кристалах $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ та їх розшифровка.

$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$					$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$							
$x(\text{zz})\bar{x}$	$z(\text{yy})\bar{z}$	$z(\text{xx})\bar{z}$	$z(\text{yx})\bar{z}$	$y(\text{xz})\bar{y}$	$x(\text{zy})\bar{x}$	$y(\text{zz})\bar{y}$	$z(\text{yy})\bar{z}$	$z(\text{xx})\bar{z}$	$z(\text{xy})\bar{z}$	$y(\text{xz})\bar{y}$	$x(\text{yz})\bar{x}$	
-	1579w	1578w	-	-	-	-	-	-	-	-	-	overtone
1537vw	1543w	1541w	-	-	-	1547vw	1541vw	1544vw	-	-	-	
1479vw	1465w	1476w	-	-	-	1459vw	1468vw	1470vw	-	-	-	
1364w	-	1344w	1335w	1349sh	1382sh	1364sh	1358vw	1351sh	1348vw	1346vw	1337w	$\nu_3 - \nu_{\text{as}}(\text{BO}_3^{3-})$
-	1304w	1264w	1266w	-	-	-	-	-	-	-	-	
1213w	1219w	1219w	1217w	1218w	1210w	1222vw-	1221vw-	1221vw	1227vw	1227vw	1223vw	
929vs	933vs	929vs	931w	927w	924w	934m	930s	930vs	938sh	938sh	934sh	$\nu_1 - \nu_s(\text{BO}_3^{3-})$
914vs	917vs	915vs	915sh	-	-	917m	919s	917vs	915w	916w	915w	
786vw	787sh	790sh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_2 - \delta_{\text{out-of-plane}}(\text{BO}_3^{3-})$
767vw	764w	768w	766vw	770w	768vw	770vw	770vw	770vw	772vw	766vw	768vw	

736vw	739w	736w	727vw	737w	733vw	735vw	735vw	738vw	742vw	738vw	738vw	
-	634sh	646sh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$v_4 - \delta_{\text{in-plane}}(\text{BO}_3^{3-})$
616w	623w	625m	624w	630sh	620w	627w	631w	618w	629sh	623w	623vw	
-	593sh	593sh	595w	529w	-	594sh	594sh	597sh	594vw	597sh	589sh	
398sh	397sh	376m	-	373sh	402sh	407sh	367m	412sh	-	398sh	397sh	T'(BO ₃)
-	-	339m	-	-	330m	337m	-	337m	345sh	334sh	345sh	
318m	306sh	320m	307sh	-	-	-	-	-	-	-	-	
276m	250w	264m	238m	256m	268m	266m	266m	271m	265vw	266w	269w	T'(Ca) i L(BO ₃)
-	-	-	180sh	-	-	130vw	123w	-	-	-	-	
102w	108sh	-	107vw	107sh	-	-	-	127w	127w	123w	137w	T'(RE)
74w	-	71w	-	83w	-	-	-	-	-	-	-	

Коливання, пов'язані з рідкісноземельними іонами спостерігаються в області 105 см^{-1} для кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{VO}_3)_4$ і в області 125 см^{-1} для кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$. Загалом, спектри комбінаційного розсіювання дуже широкі, що є наслідком розупорядкування кристалічної структури обох $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ кристалів.

Таким чином для цих боратів вперше визначено та ідентифіковано лінії в КР спектрах кристалів. Завдяки наявності в спектрі КР інтенсивних коливань з великими ширинами на напіввисоті ці монокристали представляють інтерес для ВКР-перетворення лазерного випромінювання з піко - і фемтосекундною тривалістю імпульсів. Показано, що в результаті ВКР перетворення лазерного випромінювання з довжиною хвилі $1,062 \text{ мкм}$ на частоті 930 см^{-1} найбільш інтенсивної хвильової моди, відповідної симетричним валентним коливанням планарних $(\text{VO}_3)^{3-}$ груп, може бути отримано когерентне випромінювання на довжині хвилі 3-го Стокса $1,496 \text{ мкм}$. Це дає змогу отримати когерентне випромінювання в безпечному для ока людини діапазоні.

2.9 Спектрально-кінетичні характеристики кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Nd}$ (RE = Y, Gd)

Спектри поглинання були виміряні за допомогою спектрофотометра «Agilent Cary 5000», для якого інтервал вимірювання - $0,2 \text{ нм}$ у видимому і ультрафіолетовому діапазонах і $0,8 \text{ нм}$ в інфрачервоній області спектра. Спектри люмінесценції реєстрували з використанням монохроматора «Dongwoo Optron DM711», що має фокусну відстань 700 мм , в поєднанні з ФЕП «Hamamatsu» з спектральною характеристикою S20 і детектора InGaAs в залежності від області спектра. Монохроматор був відкалібрований аргонним лазером $514,531 \text{ нм}$. Лазерний діод був використаний як джерело інфрачервоного випромінювання 808 нм для збудження люмінесценції. Для дослідження кінетики люмінесценції був використаний параметричний генератор на основі лазера YAG:Nd з тривалістю імпульса 6 нс . Для

досліджень при низьких температурах був використаний криостат «Oxford Instruments CF 1204», обладнаний регулятором температури з безперервним потоком рідкого гелію. Для вимірювань при температурах вище кімнатної використовувалася створена піч обладнана регулятором температури. Дослідження були проведені на обладнанні Інституту низьких температур і структурних досліджень ПАН (м.Вроцлав, Польща).

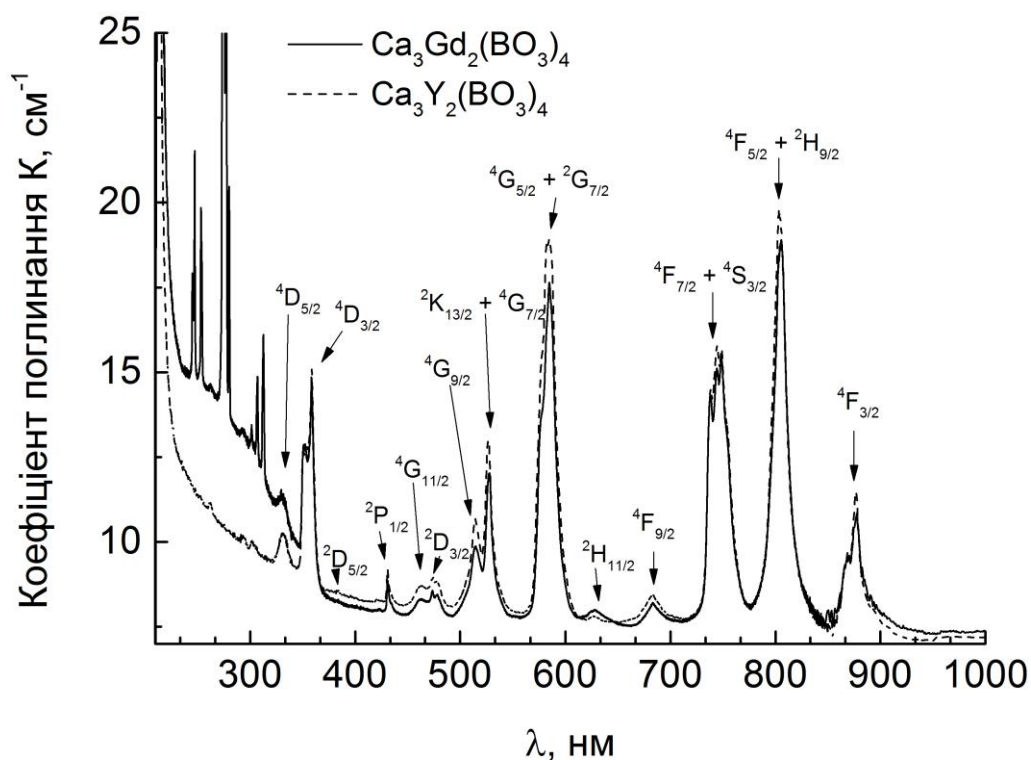


Рисунок 2.13 - Спектри поглинання кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ виміряні при кімнатній температурі.

Спектри поглинання в інтервалі 320-950 нм для обох кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ складаються зі смуг, характерних для поглинання іона Nd^{3+} . Крім цього, в спектрі поглинання кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ спостерігався ряд смуг, пов'язаних з переходами іонів Gd^{3+} , які з'являються при довжинах хвиль менше 320 нм. Як можна бачити з рис. 2.13, в інтервалі 250-350 нм інтенсивність поглинання в обох кристалах починає монотонно зростати зі зменшенням довжини хвиль, що вказує на виникнення дефектів (центрів забарвлення). Це поглинання помітно

сильніше для кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Смуги поглинання, пов'язані з переходами іонів Nd^{3+} є широкими і не структуровані. Це є наслідком неоднорідного розширення ліній, яке викликано структурним розупорядкуванням кристалічних решіток.

Розглянемо оптичні спектри кристалів при низькій температурі, щоб оцінити ступінь цього ефекту і виявити спектральні особливості, які є наслідком розташування іонів неодиму в декількох кристалографічних позиціях. На рис. 2.14 показані смуги поглинання, пов'язані з переходом $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{F}_{3/2}$ іона Nd^{3+} для обох кристалів зареєстровані при 5К.

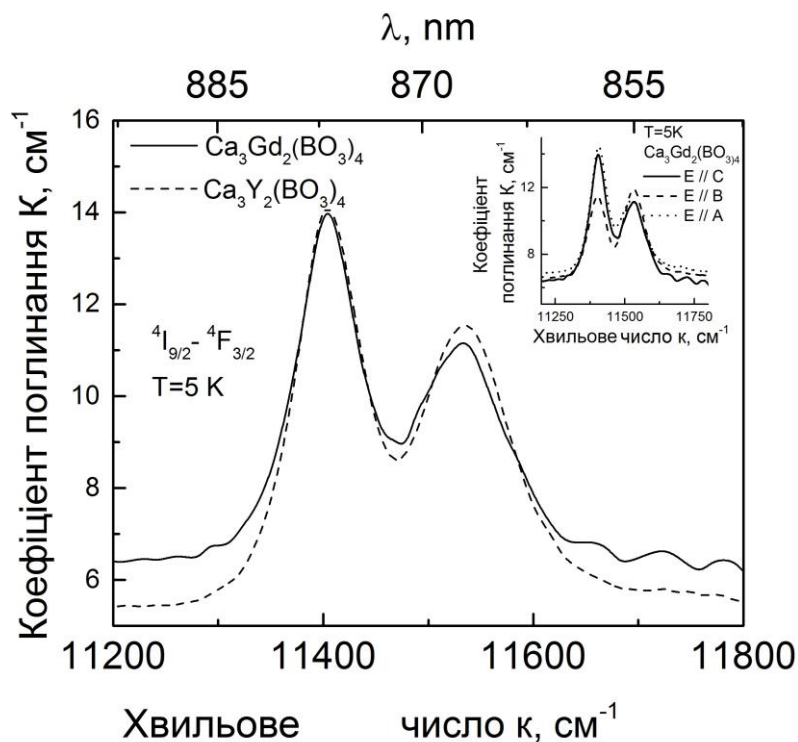


Рисунок 2.14 - Спектри поглинання Nd^{3+} (перехід $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{F}_{3/2}$) в кристалах $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ виміряних при $T=5\text{K}$. Вставка показує смуги поглинання записані в поляризованому світлі з поляризацією хвилі паралельно кристалографічним вісям кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$.

При 5К найнижчий рівень поля початкового мультиплету повністю заповнений. Таким чином, в спектрах поглинання очікується поява двох ліній, які пов'язані з переходами на двох рівнях $^4\text{F}_{3/2}$ мультиплету. Насправді, смуги представлені на рис. 2.14 містять два різних максимуму, розділених на

величину 130 см^{-1} для кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$ і 127 см^{-1} для кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$. Чисельне розкладання смуг на гаусові компоненти показує, що компоненти майже симетричні для двох систем. Однак смуга, яка знаходиться при більш високій енергії не є повністю симетричною, особливо для кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$. Цей факт може свідчити про те, що поглинання іонів неодиму, які розташовані в нееквівалентних кристалографічних позиціях вносять менший вклад в спектр поглинання. Ретельне вимірювання спектрів поглинання в поляризованому світлі не надало більш детальної інформації. Вставка на рис. 2.14 порівнює поляризовані спектри для кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$, зареєстровані, коли вектор E енергії збудження був паралельним кристалографічним вісям кристала. Можна бачити, що зміна поляризації падаючого світла впливає на розподіл інтенсивності, але форма смуг не змінюється. Рис. 2.15 порівнює смуги поглинання при 5К, пов'язані з переходом ${}^4\text{I}_{9/2} - {}^2\text{P}_{1/2}$ іона Nd^{3+} в кристалах $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ і $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$.

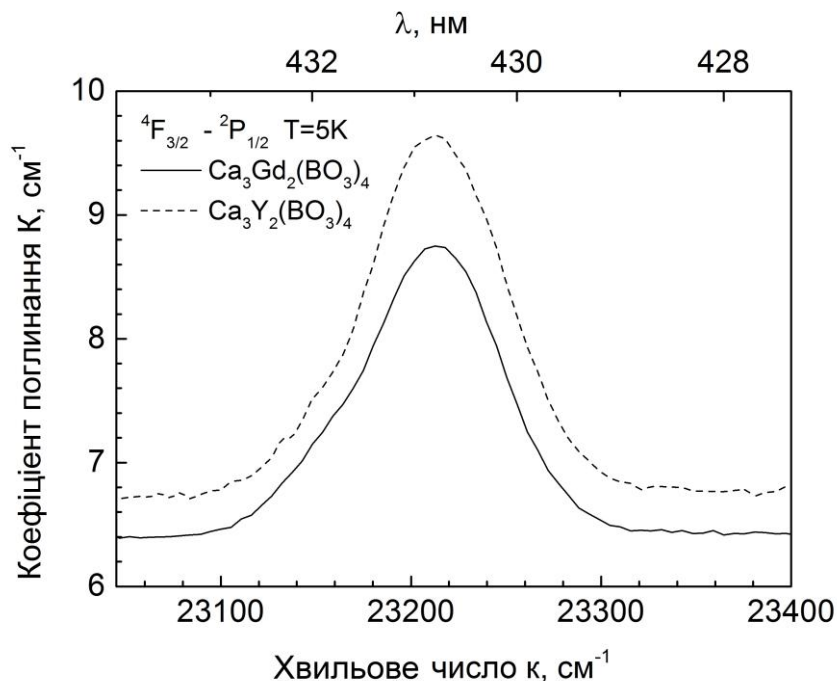


Рисунок 2.15 - Спектри поглинання (перехід ${}^4\text{I}_{9/2} - {}^2\text{P}_{1/2}$ іона Nd^{3+}) в кристалах $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ при 5К.

Актуальність цього переходу пов'язана з тим, що кінцевий рівень не розщеплюється кристалічним полем. Відповідно, одна спектральна лінія повинна спостерігатися при 5К. Насправді, кожен спектр, показаний на рис.2.15 складається з одного піку, але обидва вони містять слабкі плечі з боку нижчих енергій. Таким чином, експериментальні дані свідчать, що іони неодиму розташовуються в кристалографічних позиціях так, що енергії їх переходів відрізняються слабо в порівнянні зі ступенем неоднорідного поширення в досліджуваних кристалах.

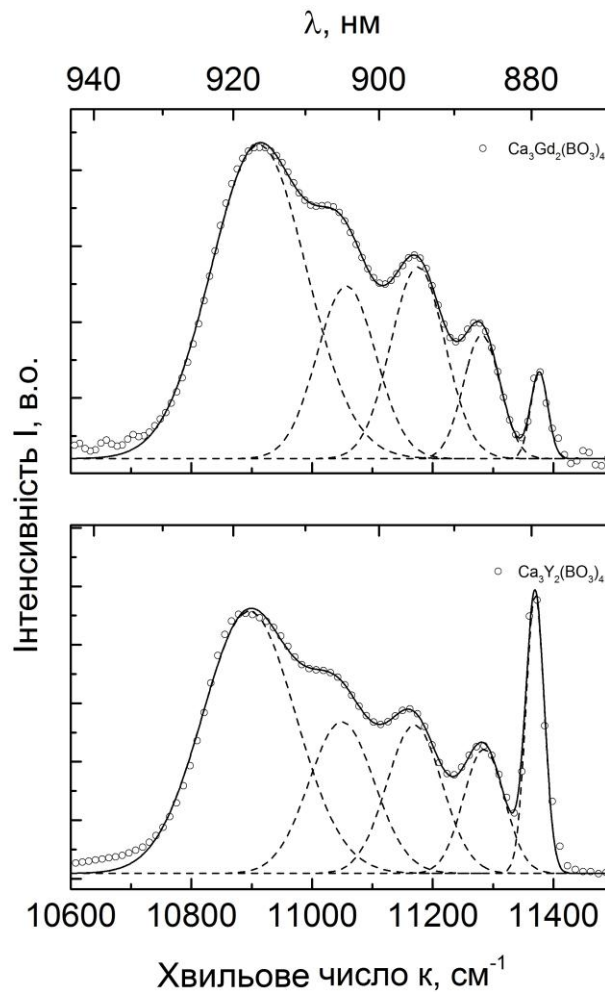


Рисунок 2.16 - Спектри люмінесценції (перехід ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$ іона Nd^{3+}) в кристалах $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ при 5К. Суцільні лінії позначають експериментальні спектри. Пунктирні лінії - гаусові компоненти. Відкриті кружки - відображають інтегральні спектри.

На рис. 2.16 приведені максимуми люмінесценції, пов'язаної з переходом ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ іона Nd^{3+} в кристалах $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ і $Ca_3Y_2(BO_3)_4$ при 5К. Приймаючи до уваги, що при 5К найвищий рівень начального мультиплету не заселений, інтенсивність переходу буде розподілена між п'ятьма компонентами, що утворяться внаслідок розщеплення кристалічним полем мультиплету ${}^4I_{9/2}$.

Як видно з рис. 2.16, спектри складаються з широких смуг, кожна з яких містить п'ять локальних максимумів.

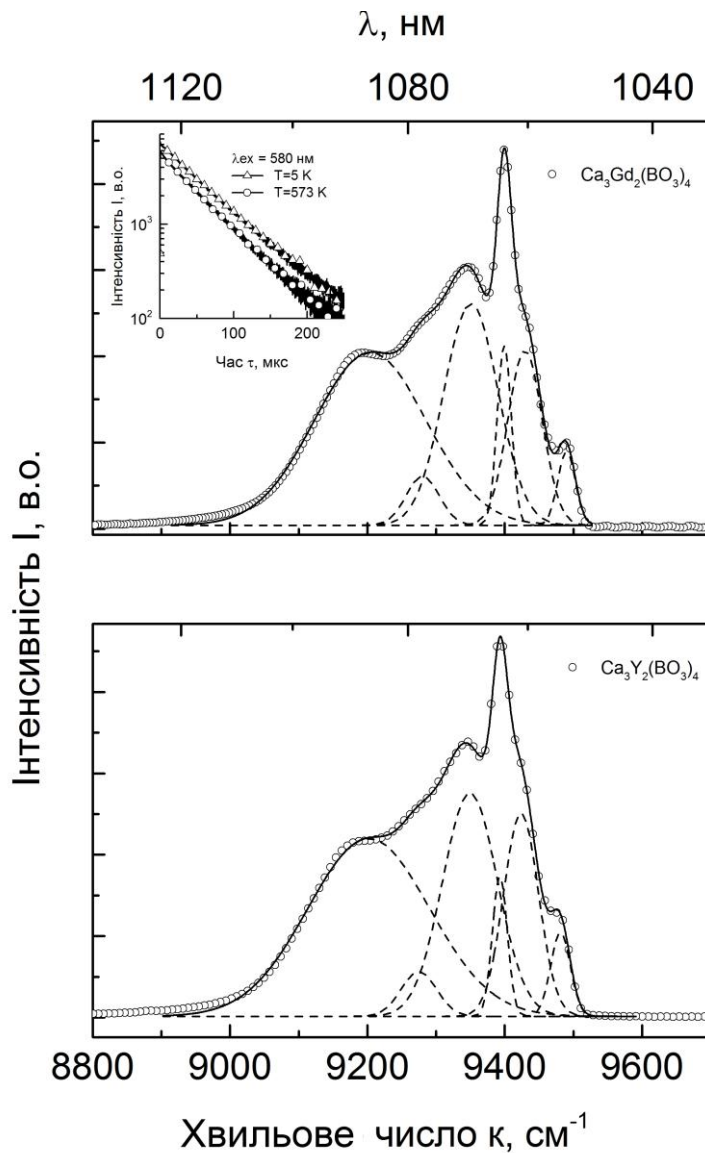


Рисунок 2.17 - Спектри люмінесценції (переходи ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ іона Nd^{3+}) в кристалах $Ca_3Y_2(BO_3)_4:Nd$ і $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Nd$ при 5К. Суцільні лінії позначають експериментальні спектри. Пунктирні лінії - гаусові компоненти.

Відкриті кружки - відображають інтегральні спектри. Вставка – криві загасання люмінесценції при 5К та 573 К для кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$.

Чисельне розкладання смуг на гаусові компоненти добре співпадає з експериментальними спектрами, що вказує на надійність чисельного розкладання. Аналогічним чином були проаналізовані спектри люмінесценції переходу $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$ іона Nd^{3+} виміряні при 5К для кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ і $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (рис.2.17). Результати чисельного розкладання зображені на рис. 2.17. Спектральні параметри розкладання представлені в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – Параметри гаусового розкладання спектрів.

	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$		$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	
	Максимум, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	Максимум, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	11402	73	11404	68
	11532	99	11531	106
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	10912	186	10896	181
	11057	115	11049	127
	11175	105	11170	108
	11281	72	11285	80
	11377*	33*	11370*	36*
$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	9204	192	9202	210
	9281	57	9275	61
	9351	93	9350	95
	9399	24	9393	26
	9430	59	9424	60
	9490	30	9481	33

Слід зазначити, що аналіз спектральних параметрів зібраних в таблиці 2.8 показує значну незгоду між спектральними параметрами, отриманими для

ліній поглинання і люмінесценції, пов'язаних з переходами між найнижчими компонентами мультиплетів $^4F_{3/2}$ та $^4I_{9/2}$ (0-0 лінії). В обох досліджених кристалах максимуми ліній люмінесценції зміщуються в бік більш високої енергії і їх ширина менше, приблизно в два рази, по відношенню до ліній поглинання. Це явище пов'язане з тим, що при 5К виключно найнижчі компоненти початкових і кінцевих мультиплетів заселені. Таким чином, надається перевага самопоглинання фотонів в межах 0-0 лінії. Внаслідок неоднорідного розширення спектрів ефект самопоглинання індукує деформацію 0-0 лінії люмінесценції на додаток до втрати інтенсивності лінії. Зібрані експериментальні дані переконливо свідчать про те, що ефект неоднорідного розширення ліній в результаті структурного розупорядкування кристалів є визначальним фактором, що характеризує спектральні особливості іонів Nd^{3+} в кристалах $Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ і $Ca_3Y_2(BO_3)_4$.

Деякі лінії, пов'язані з поглинальними переходами показують слабкі плечі, які можуть бути обумовлені внеском іонів неодиму, розташованих в місцях з іншим оточенням. Однак цей ефект дуже слабкий. Цей висновок підтверджується результатами вимірювання кривої загасання люмінесценції (вставка на рис. 2.17). При дослідженні загасання люмінесценції рівня $^4F_{3/2}$, було встановлено одну компоненту часу загасання для кристала $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Nd^{3+}$. Часи загасання люмінесценції, які визначені з кривих загасання складають 59 мкс при 5 К і 52 мкс при 573 К.

2.10 Характеристики активних елементів подвійних боратів $Ca_3RE_2(BO_3)_4:Nd$ (RE-Y,Gd) для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм

Дослідження лазерних характеристик елементів було проведено з використанням стенду, який складається з блоків стандартного обладнання.

2.10.1 Стенд для дослідження лазерної генерації з ламповим накачуванням

Стенд призначений для вимірювання енергії імпульсів лазерних елементів в режимі вільної генерації на довжині хвилі 1,06 мкм. Стенд включає лазер, який працює в режимі вільної генерації з довжиною хвилі випромінювання 1,06 мкм. В основу роботи стану покладена оцінка якості активних елементів по енергії випромінювання при заданій енергії накачування і кімнатній температурі. Зображення стану представлено на рис. 2.18.



а



б

в

Рис. 2.18. - Загальний вигляд стану для вимірювання енергії лазерних елементів: Квантрон (а); випробувальний стенд (б): 1 - глухе дзеркало, 2 - квантрон, 3 - вихідне дзеркало, 4 – головка вимірювача потужності; блок живлення та генератор імпульсів (в).

До складу стану входять:

- освітлювач 26П.202.000 (допускається застосування випромінювача 1К214);
- стійка 26П.Т440.00;
- пристрій для встановлення дзеркала 26П.Т448.000 - 2 шт;
- діафрагма 26П.Т00.327;
- бачок охолоджувального пристрою 26ПТ468.000 з насосом типу ЕЦН-104 (допускається застосування охолоджуючого пристрою іншого типу, витрата термічної рідини в освітлювачі в межах 7-8 л/хв);
- блок автоматики 26П.Т656.000;
- випрямляючий пристрій типу ВУ 110/24А (ТУ УФЗ.214.798 (не допускається застосування пристрої іншого типу, що забезпечує регулювання напруги в межах 50 ÷ 100В і струм не менше 24А;
- замість блоку автоматики і пристрою, що випрямляє допускається застосування інших блоків підпалу і живлення лампи накачування з вихідною потужністю не менше 1,5 кВт, наприклад, МІТ-47-11 або НЛО-1 (УРМЗ.558.078 ОП)
- джерело постійного струму типу ВСА-5К (ТУ УФО.321.058) або іншого типу, що забезпечує регулювання напруги в межах 12 ÷ 27 В і струм не менше 10 А;
- газовий лазер типу ЛГ-78 (ОДО.397.033.ТУ) з джерелом накачування типу БП-2 (ЮХ2.087.19 ТУ) (допускається застосування гелій-неонового лазера іншого типу).

Під час роботи стенду використовуються також наступні прилади і блоки:

- оптична лава ОСК-2 (або ОСК-3);
- вимірювач потужності типу ІМО-2 (ТУ 50-39-72);
- вольтметр будь-якого типу 0-1000 В, клас точності не гірше 0,5;
- амперметр будь-якого типу 0-30 А, клас точності не гірше 0.5 (наприклад, типу М104 (ГОСТ 8711-60);

- фотодіод кремнієвий або германієвого будь-якого типу з атенюатором будь-якої конструкції (наприклад типу ФД-7К);
- мілівольтметр будь-якого типу $0 \div 15$ мВ (наприклад, типу М-82 (ГОСТ 8711-60) або мікроамперметр будь-якого типу $0 \div 100$ мкА (наприклад, типу М93 (ГОСТ 8711-60)).

Енергія випромінювання визначається вимірником потужності. Енергія накачування контролюється за допомогою вольтметра і амперметра. Юстування випромінювача здійснюється за допомогою гелій-неонового лазера, діафрагми, фотодіода і мілівольтметра.

Експерименти по дослідженню лазерної генерації проводилися при ламповому накачуванні в режимі вільної генерації. Пропускання вихідного дзеркала становило 37%. Розміри лазерних елементів становили: діаметр - 5 мм і довжина - 40 мм. Досліджувані елементи були без просвітлюючих покриттів.

2.10.2 Метод та обладнання для вимірювання променевої стійкості.

Вимірювання променевої міцності проводилося згідно [185] з використанням YAG:Nd лазера ($\lambda = 1,06$ мкм): одномодовий режим генерації, частота проходження імпульсів - 1 Гц, тривалість імпульсу - 10 нс, діаметр плями - 45 мкм з гаусовим розподілом інтенсивності по перетину. Розміри зразків для визначення оптичного пробою становили $10 \times 10 \times 10$ мм³. Блок-схема установки для тестування променевої стійкості приведена на рис. 2.18.

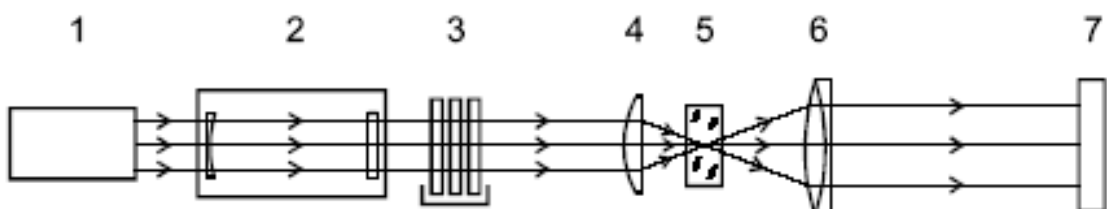


Рисунок 2.18 - 1, 2 – YAG:Nd лазер, 3 – атенюатор, 4 – фокусна лінза, 5 – досліджуваний зразок кристала, 6 – лінза, 7 – монітор.

При використанні лазерних імпульсів наносекундного діапазону, пошкодження буде визначатися поглинанням на неоднорідностях кристалічної ґратки (домішки, дефекти, границі блоків) [186].

2.10.3 Лазерні характеристики активних елементів на основі подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$) для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм

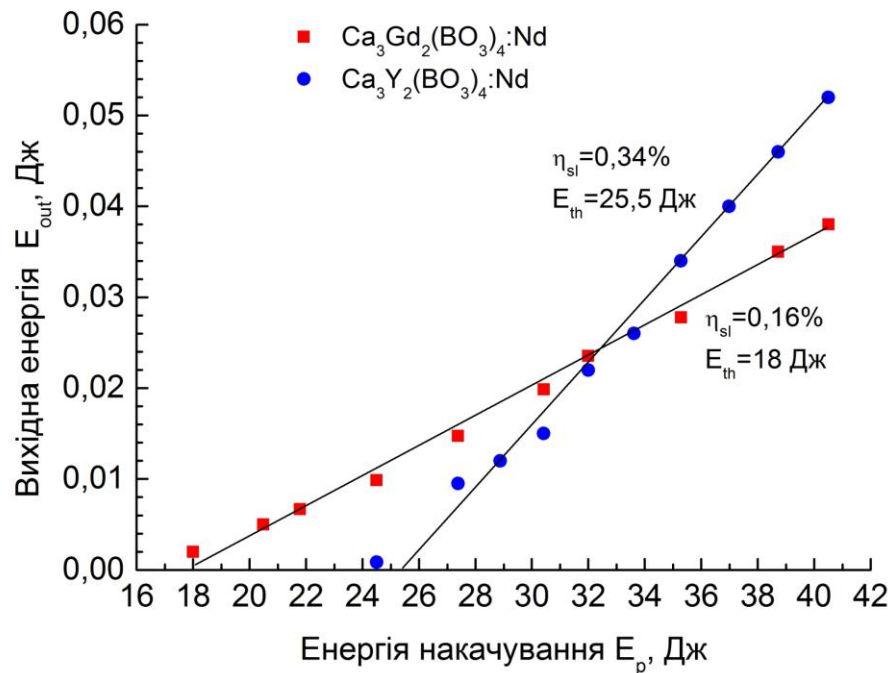


Рисунок 2.19 - ККД генерації активних елементів виготовлених із кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$) і протестованих при ламповому накачуванні в режимі вільної генерації.

Диференціальний ККД генерації лазера на основі кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ був удвічі вище, ніж для лазера на основі $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$. Однак поріг генерації лазера на основі кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ був приблизно на 30% нижче. Слід також зазначити, що були досягнуті ККД і поріг генерації лазера на основі кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ значно кращі, ніж в роботі [151]. Згідно з даними [151], диференціальний ККД і поріг генерації лазера на основі кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні

складали 0,04% і ~ 50 Дж, відповідно. Слід відмітити, що лазерна генерація в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ була отримана вперше (рис.2.19).

На основі даних спектрально-кінетичних і лазерних характеристик кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) при кімнатній і низьких температурах, показано, що, незважаючи на наявність 3-х кристалографічних позицій, в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) формується один тип оптичних центрів при концентрації до декількох мас.% Nd. Для кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ лазерна генерація отримана вперше. Дані кристали можуть бути використані в лазерах, які працюють в режимі синхронізації мод для генерації ультракоротких імпульсів. Теоретичні оцінки показують що, тривалість імпульсів може становити 94 фс. Характеристики макетів лазерів на основі кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$) представлені в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 - Характеристики лазерів з ламповим накачуванням на основі кристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$).

Кристал	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$
Концентрація C_{Nd} , мас.%	1	2
Максимум люмінесценції ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) λ_{max} , нм	1062	1062
Порог генерації E_{th} , Дж	25,5	18
ККД η_{sl} , %	0,34	0,16
Порог оптичного пробою J , Дж/см ²	36	21

2.11 Характеристики активних елементів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) для лазерів з довжиною хвилі 1,53 мкм

2.11.1 Методики та обладнання для дослідження спектрально-люмінесцентних характеристик кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$)

Сумісні дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей та лазерних характеристик були проведено в НДЦ оптичних матеріалів і технологій Білоруського національного технічного університету (м.Мінськ, Білорусь).

Для реєстрації спектрів люмінесценції використовувалась експериментальна установка, працююча за методом синхронного детектування оптичного сигналу. Схема установки представлена на рисунку 2.20.

Як джерело збудження в установці для вимірювання спектрів люмінесценції використовувався лазерний діод з довжиною хвилі 975 нм. Випромінювання лазерного діода за допомогою фокусної системи фокусувалося на зразок. Випромінювання люмінесценції об'єктивом б фокусувалося на вхідній щілині монохроматора МДР-23. У каналі збудження люмінесценції встановлювався механічний модулятор з регульованою частотою обертання. Сканування монохроматора за довжинами хвиль виконувалося блоком управління. На вихідній щілині монохроматора встановлювався InGaAs фотоприймач.

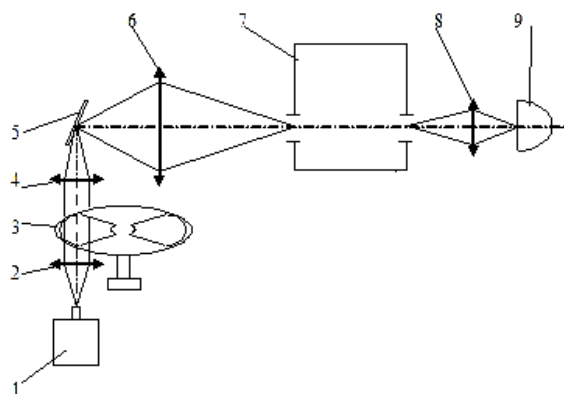


Рисунок 2.20 - Схема експериментальної установки для вимірювання спектрів люмінесценції: 1 - лазерний діод; 2, 4 - фокусуюча система; 3 - модулятор; 5 - зразок досліджуваного кристала; 6, 8 - об'єктиви; 7 - монохроматор МДР-23; 9 - InGaAs фотоприймач.

Для дослідження кінетики загасання люмінесценції активних іонів використовувалася експериментальна установка, схема якої представлена на рисунку 2.21. Випромінювання від джерела 1 (параметричний генератор «LOTIS ТП LT-2214» зі спектральної шириною смуги близько 0,5 нм на базі кристала ВВО, що накачується випромінюванням третьої гармоніки імпульсного YAG:Nd лазера «LOTIS ТП LS-2137» з тривалістю імпульсів випромінювання 20 нс і енергією імпульсів випромінювання третьої гармоніки 100 мДж) відбивалося поворотним дзеркалом 2 і фокусувалася лінзою 3 на зразок досліджуваного матеріалу 4.

Випромінювання люмінесценції фокусувалася конденсором 5 на вхідну щілину монохроматора 6 (МДР-12). Реєстрація сигналу проводилася InGaAs фотоприймачем 7 і цифровим осцилографом 8 з пропускнуою здатністю 500 МГц.

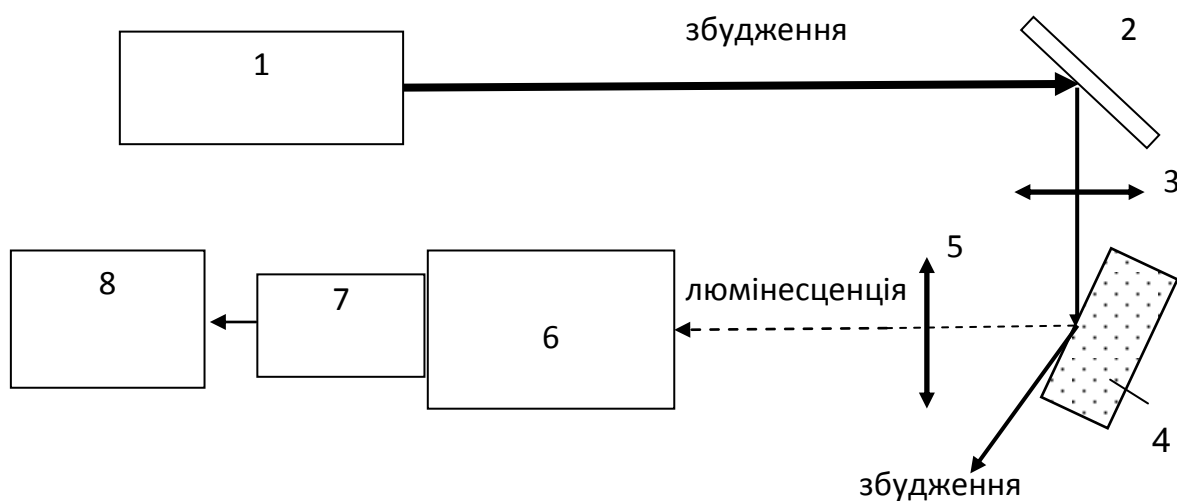


Рисунок 2.21 - Схема експериментальної установки для дослідження кінетики загасання люмінесценції активних іонів. 1-джерело збудження, 2 – дзеркало, 3 – поляризатор, 4 – зразок, який досліджується, 5 – модулятор, 6 – монохроматор, 7 – фотоприймач, 8 – ПЕВМ.

В матеріалах, в яких спостерігається значне перекриття смуг поглинання та люмінесценції (активні середовища лазерів, що працюють за трьохрівневою і квазітрьохрівневою схемах), має місце ефект перепоглинання. Цей ефект полягає

в тому, що фотони, випромінені збудженими іонами, поглинаються сусідніми активними іонами, що знаходяться в основному стані. Перепоглинання призводить до збільшення вимірюваного часу життя люмінесценції по відношенню до часу життя збудженого стану ізольованого іона. Для мінімізації ефекту перепоглинання в процесі кінетичних люмінесцентних вимірювань кристал подрібнювався в порошок з розміром кристалічних частинок менше довжини поглинання ($1/\alpha_{\text{погл}}$). Для зменшення впливу ППО на гранях кристала приготувувалась суспензія кристалічного порошку в гліцерині. Шляхом поступового збільшення вмісту гліцерину в суспензії проводилося зменшення вагового змісту кристалічного порошку [187].

Для дослідження спектрально-кінетичних та лазерних характеристик були виготовлені орієнтовані по трьом кристалографічним вісям зразки $5 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$.

2.11.2 Кінетика люмінесценції кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$)

Було проведено вимірювання часу життя рівнів $^4\text{I}_{13/2}$ і $^4\text{I}_{11/2}$ іонів Er^{3+} , а також часу життя рівня $^2\text{F}_{5/2}$ іонів Yb^{3+} в кристалах подвійних боратів, співактивованих іонами ербію і ітербію.

Вимірювання спектрів поглинання досліджуваних матеріалів виконувалося на двоканальному спектрофотометрі «Varian Cary-5000» в спектральних діапазонах 900-1100 нм (перехід $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ іонів ітербію) і 1500-1650 нм (перехід $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ іонів ербію). Внаслідок анізотропії досліджуваних кристалів вимірювання спектрів поглинання здійснювалося в поляризованому світлі. Для реєстрації спектрів поглинання в поляризованому світлі використовувалися призми Глана-Тейлора.

2.11.3 Перерізи поглинання та люмінесценції кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$)

При вимірюванні спектрів поглинання досліджуваних матеріалів площина поляризації вектора напруженості електричного поля E падаючого

випромінювання відповідала кристалографічним вісям а, b і с. Спектральна напівширина щілини спектрофотометра в процесі вимірювань становила 0,5 нм. Поперечний переріз поглинання в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ обчислювався згідно співвідношенню:

$$\sigma_{\text{погл}}(\lambda) = K(\lambda)/N \quad (2.5)$$

де $K(\lambda)$ - коефіцієнт поглинання матеріалу на довжині хвилі λ , см^{-1} ; N - вміст активних іонів в кристалі, см^{-3} .

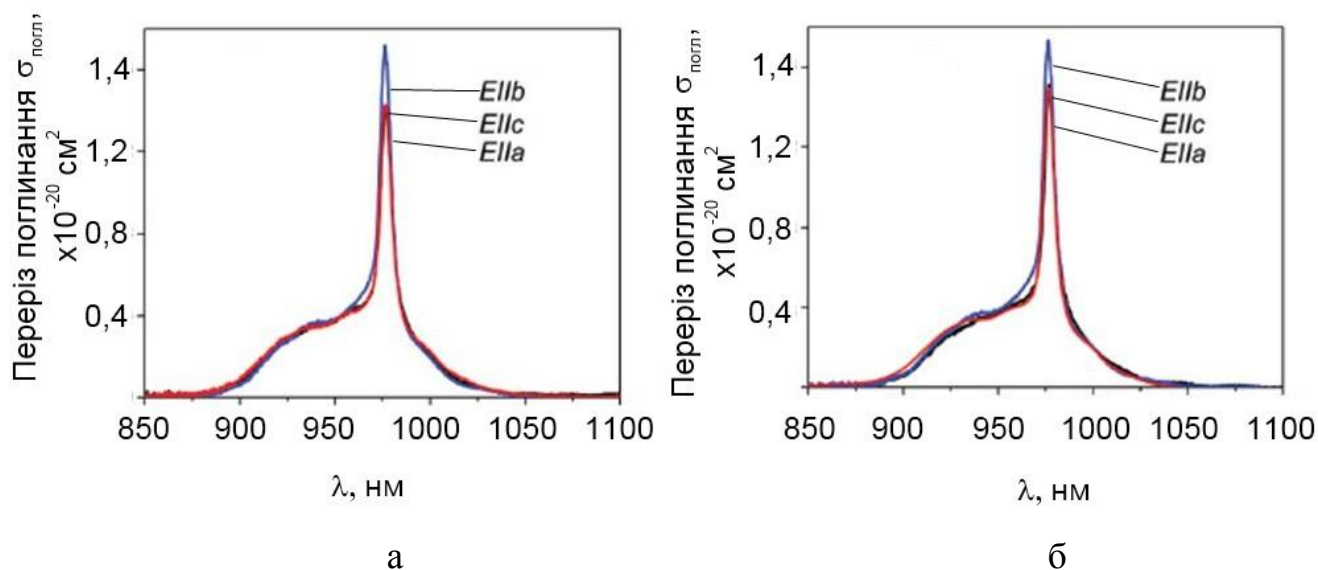


Рисунок 2.22 – Перерізи поглинання кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ (а) і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ (б) для різної поляризації випромінювання.

Переріз поглинання для двох інших поляризацій має менші значення, ніж для поляризації $E//b$. Таким чином, оптичне накачування кристала буде найбільш ефективною при використанні випромінювання, поляризованого вздовж вісі b кристала.

На рисунку 2.22 представлені перерізи поглинання кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) при кімнатній температурі в спектральній області 900-1100 нм (перехід ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ іонів ітербію і перехід ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ іонів ербію). Перерізи поглинання кристалів характеризуються широкою смугою в діапазоні 800-1100 нм з піком на довжині хвилі 976 нм. Максимальне значення коефіцієнта поглинання в піку становить $6,8 \text{ см}^{-1}$ при поляризації випромінювання $E // b$. Для даної області спостерігається слабка

анізотропія поглинання. Максимальне значення поперечного перерізу поглинання кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) складало $1,72 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ та $1,75 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, відповідно, для поляризації випромінювання $E // b$.

Спектри люмінесценції кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) в області 1,5 мкм (перехід $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ іонів ербію) для різної поляризації випромінювання збудження, виміряні при кімнатній температурі відрізняються слабо. На рис. 2.23 наведені спектри люмінесценції кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ виміряні для різної поляризації випромінювання збудження. Спектри люмінесценції характеризуються широкою смугою емісії в спектральній області 1400-1700 нм з максимумом на довжині хвилі 1531 нм. У спектрах люмінесценції, також як і в спектрах поглинання, спостерігається слабка анізотропія.

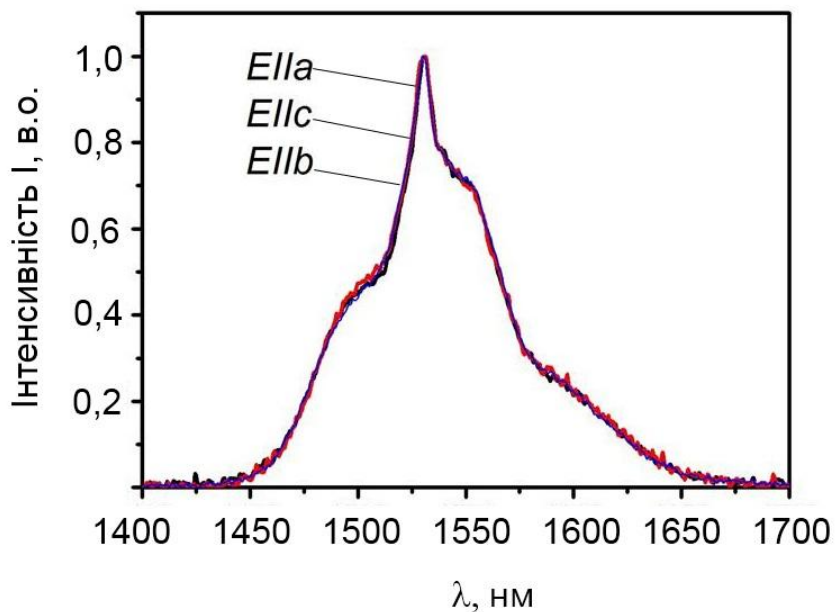


Рисунок 2.23 – Спектри люмінесценції кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ в поляризованому світлі.

Кінетично - люмінесцентні вимірювання в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) проводилися з метою вивчення динаміки збуджених станів $^4\text{I}_{11/2}$ і $^4\text{I}_{13/2}$ іонів ербію і $^2\text{F}_{5/2}$ іонів ітербію. Часи життя цих збуджених станів є надзвичайно важливими з точки зору отримання лазерної генерації в області 1,5

мкм, так як визначають заселеність верхнього лазерного рівня і характеризують ймовірність паразитних енергетичних втрат в кристалі.

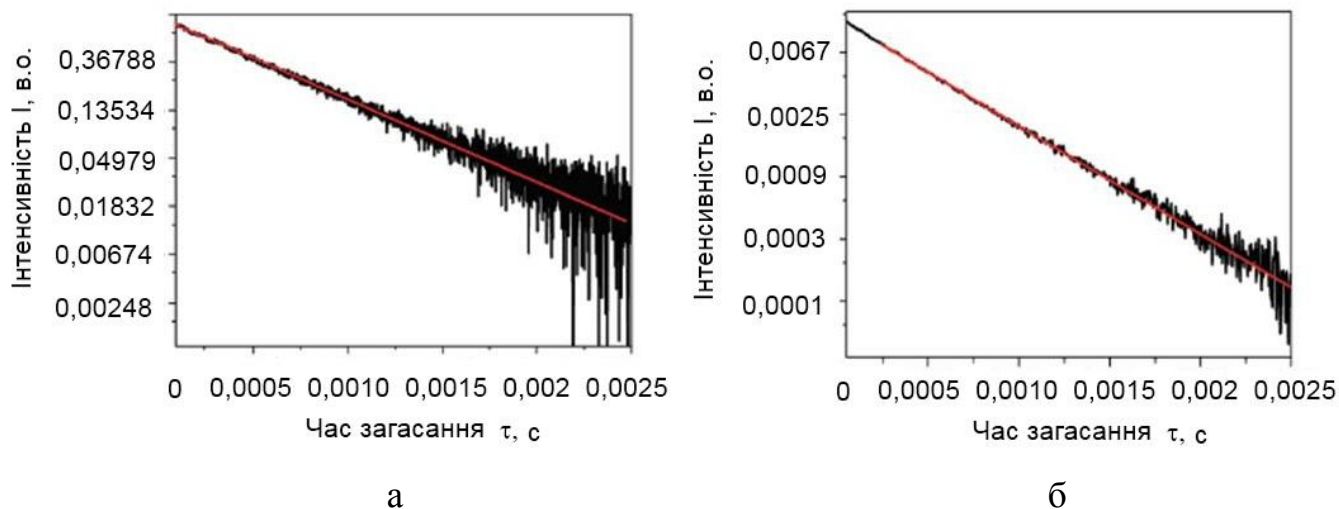


Рисунок 2.24 - Криві загасання люмінесценції в області 1,5 мкм кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ (а) і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ (б).

При вимірі часу життя рівня $^4\text{I}_{13/2}$ іонів ербію збудження люмінесценції здійснювалося на довжині хвилі близько 980 нм, де є смуги поглинання обох іонів: $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ іона Er^{3+} і $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ іона Yb^{3+} . За збудженням відбувався процес резонансного переносу енергії з рівня $^2\text{F}_{5/2}$ іона Yb^{3+} на рівень $^4\text{I}_{11/2}$ іона Er^{3+} , далі відбувався процес швидкої безвипромінювальної релаксації $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ з подальшим накопиченням електронів на рівні $^4\text{I}_{13/2}$ і релаксацією на основний енергетичний рівень з випромінюванням фотона з довжиною хвилі в області 1,5 мкм. Загасання люмінесценції в області 1,5 мкм мало моноекспоненціальний характер для обох кристалів (рис. 2.24). Час життя рівня $^4\text{I}_{13/2}$ іона Er^{3+} в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ склав 580 ± 30 мкс, в кристалі $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ - 550 ± 30 мкс.

Сигнали люмінесценції в області 1 мкм зареєструвати не вдалося. Це пов'язано з крайнім низьким квантовим виходом люмінесценції з рівня $^4\text{I}_{11/2}$, обумовлене високою ймовірністю релаксації на близькому рівні $^4\text{I}_{13/2}$ внаслідок присутності високоенергетичних фононів у кристалі. В ербієвих середовищах при незначних рівнях збудження релаксація на рівень $^4\text{I}_{13/2}$ є домінуючим процесом пульсації рівня $^4\text{I}_{11/2}$. Тому час опустошення рівня $^4\text{I}_{11/2}$

відповідає часу заселення рівня ${}^4I_{13/2}$, а, отже, і часу розгоряння люмінесценції з цього рівня. Таким чином, задача оцінки часу життя рівня ${}^4I_{11/2}$ іону Er^{3+} в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ скоротилася до оцінки часу розгону люмінесценції з рівня ${}^4I_{13/2}$. Кінетика люмінесценції кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ області 1,5 мкм представлена на рисунку 2.24. Час життя рівня ${}^4I_{11/2}$ іона Er^{3+} в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ складає 170 ± 10 нс.

Квантовий вихід люмінесценції визначався як відношення виміряного часу життя рівня в кристалі до радіаційного часу життя цього рівня. Радіаційний час життя рівня ${}^4I_{13/2}$ іона ербію для досліджуваного матеріалу відомий з літератури і становить 2,41 мс [188]. Таким чином, квантовий вихід люмінесценції з рівня ${}^4I_{13/2}$ іона Er^{3+} для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) склав 24% та 28%, відповідно. Низьке значення квантового виходу люмінесценції пояснюється високою енергією фононів кристалічної решітки для кристалів боратної групи, що призводить до збільшення ймовірності безвипромінювальних переходів [189]. Однак дане значення майже в три рази перевершує відповідні величини, отримані для кристалів $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ і $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ [189, 92].

Час життя рівня ${}^4I_{11/2}$ іонів Er^{3+} оцінювався в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, що не містить іони Yb^{3+} , так як в $\text{Er}-\text{Yb}$ - співактивованих кристалах процес зворотного перенесення енергії $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ спотворює вимірюваний час життя досліджуваного рівня ${}^4I_{11/2}$. Збудження люмінесценції здійснювалося на довжині хвилі 976 нм, реєстрація сигналу люмінесценції проводилася на довжині хвилі 1050 нм. Сигнал люмінесценції в області близько 1 мкм зареєструвати не вдалося.

Це пов'язано з вкрай низьким квантовим виходом люмінесценції з рівня ${}^4I_{11/2}$, обумовленим високою ймовірністю безвипромінювальної релаксації на ближній рівень ${}^4I_{13/2}$ внаслідок присутності високоенергетичних фононів в кристалі. В ербієвих середовищах при невисоких рівнях збудження безвипромінювальна релаксація на рівень ${}^4I_{13/2}$ є домінуючим процесом спустошення рівня ${}^4I_{11/2}$. Тому час спустошення рівня ${}^4I_{11/2}$ відповідає часу заселення рівня ${}^4I_{13/2}$, а, отже, і часу розгоряння люмінесценції з цього рівня.

Отже, завдання оцінки часу життя рівня ${}^4I_{11/2}$ іона Er^{3+} в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ зводилася до оцінки часу розгоряння люмінесценції з рівня ${}^4I_{13/2}$. Кінетика розгоряння люмінесценції кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ в області 1,5 мкм представлена на рисунку 2.25. Час життя рівня ${}^4I_{11/2}$ іона Er^{3+} в кристалі $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ становить 170 ± 10 нс.

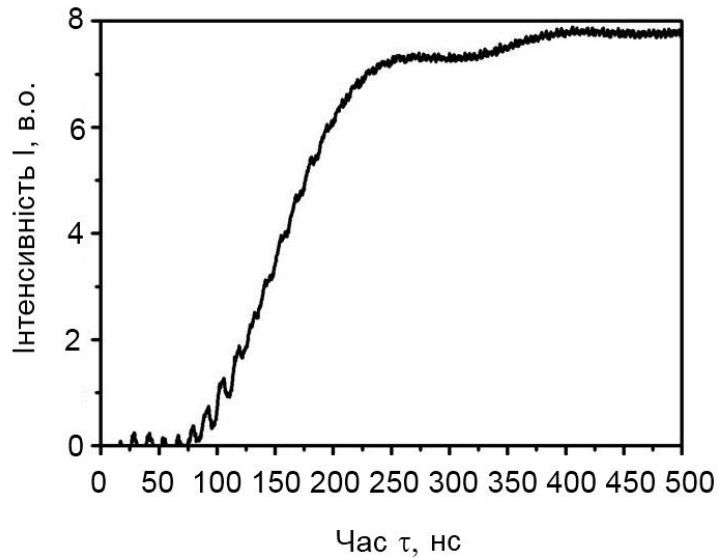


Рисунок 2.25 – Динаміка розгоряння сигналу люмінесценції кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Er}$ в області 1,5 мкм.

Спектри поперечних перерізів стимульованої емісії розраховувалися за інтегральним методом відповідності [190]. При використанні даного методу розрахунок спектрів поперечних перерізів стимульованої емісії може проводитися на основі спектрів поглинання і радіаційного часу життя збудженого рівня, відомого з літератури [191]. При цьому немає необхідності враховувати штарківську структуру енергетичних рівнів.

Розрахунок проводився за наступною формулою:

$$\sigma_{\text{изл}}^{\alpha}(\lambda) = \frac{3 \cdot \exp\left[-\frac{hc}{kT\lambda}\right]}{8\pi^2 \tau_{\text{изл}} c \left\{ \sum_{\beta} \int \lambda^{-4} \sigma_{\text{погл}}^{\beta}(\lambda) \exp\left(-\frac{hc}{kT\lambda}\right) d\lambda \right\}} \cdot \sigma_{\text{погл}}^{\alpha}(\lambda) \quad (2.6)$$

де $\tau_{\text{изл}}$ - радіаційне час життя збудженого стану активних іонів; α , β - поляризація світла; n - показник заломлення кристала, k – постійна Больцмана, c - швидкість світла, h – постійна Планка, T -температура, $\sigma_{\text{изл}}$ – переріз емісії, λ - довжина хвилі.

На рисунку 2.26 представлені спектри поперечних перерізів стимульованої емісії кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) в спектральній області 1400-1650 нм.

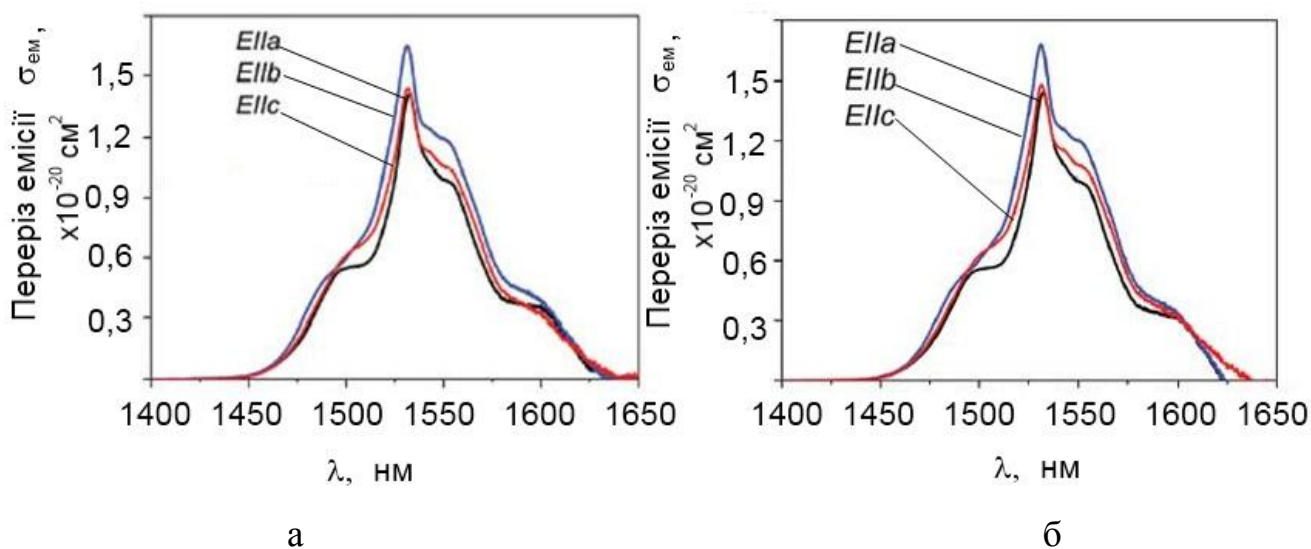


Рисунок 2.26 – Спектри перерізів стимульованого випромінювання в спектральній області 1400-1650 нм кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ (а) і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ (б).

Поперечні перерізи стимульованого випромінювання для поляризацій $E // a$ і $E // c$ в піку на довжині хвилі 1531 нм для обох кристалів мають близькі значення. Для поляризації $E // b$ максимальне поперечний переріз стимульованого випромінювання досягає $1,65 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ та $1,68 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, відповідно на довжині хвилі 1530 нм.

2.11.4 Визначення ефективності перенесення енергії від іонів ітербію на іони ербію в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$)

Для визначення ефективності перенесення енергії від іонів ітербію на іони ербію в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) оцінювалося час загасання люмінесценції з рівня $^2\text{F}_{5/2}$ іонів ітербію в кристалах, активованих тільки іонами Yb^{3+} і співактивованих іонами Yb^{3+} і Er^{3+} . Збудження люмінесценції здійснювалося на довжині хвилі 976 нм, реєстрація на довжині хвилі 1050 нм. Для іона ітербію вплив перепоглинання на вимірюваний час життя особливо істотно, тому час життя збудженого рівня вимірювався в суспензіях кристалічних порошків досліджуваних кристалів в гліцерині. Залежність вимірюваного часу життя від вмісту іонів Yb^{3+} в суспензії для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) приведена на рисунку 2.27.

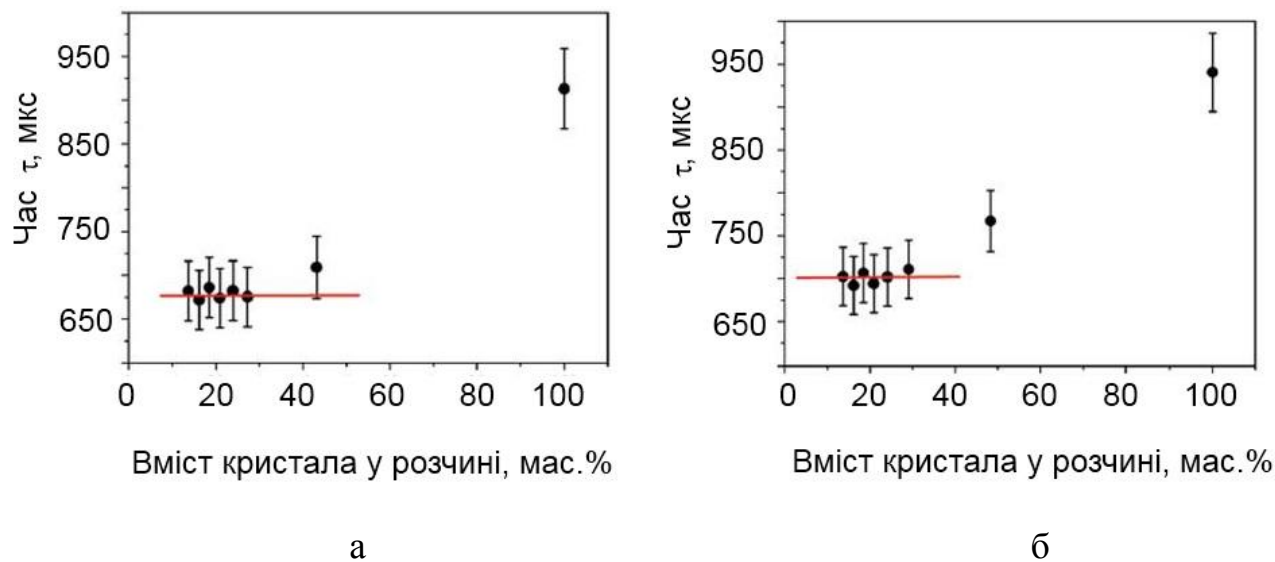


Рисунок 2.27 – Часи загасання люмінесценції іонів Yb^{3+} (рівень рівня $^2\text{F}_{5/2}$) в кристалах $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ (а) і $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ (б) при різному ваговому вмісті порошку в суспензії.

При розведенні кристалічного порошку $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ гліцерином час загасання люмінесценції скорочувався з 913 до 680 мкс. Починаючи з вагового змісту порошку в гліцерині $\sim 25\%$, постійна часу залишалася на рівні 680 ± 30 мкс, не дивлячись на подальше збільшення вмісту гліцерину в суспензії. Це свідчить про те, що вплив перепоглинання випромінювання

люмінесценції ставав незначним. Таким чином, час життя рівня ${}^2F_{5/2}$ іонів ітербію для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) склав 680 ± 30 мкс та 700 ± 30 мкс, відповідно.

Час життя рівня ${}^2F_{5/2}$ іонів ітербію в кристалах, співактивованих іонами ітербію і ербію, зменшується внаслідок появи додаткового каналу перенесення енергії на рівень ${}^4I_{11/2}$ іона Er^{3+} . Для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) час життя рівня ${}^2F_{5/2}$ іонів ітербію становив 40 ± 2 мкс та 30 ± 2 мкс, відповідно.

Ефективність перенесення енергії від іонів ітербію до іонів ербію розраховувалася по скороченню часу життя іона Yb^{3+} при співактивації іонами Er^{3+} [192].

$$\eta_{\text{Yb} \rightarrow \text{Er}} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.7)$$

де $\eta_{\text{Yb} \rightarrow \text{Er}}$ - ефективність переносу енергії, τ - час життя рівня ${}^2F_{5/2}$ іона Yb^{3+} в кристалі, співактивованим іонами Er^{3+} і Yb^{3+} . τ_0 - час життя рівня ${}^2F_{5/2}$ іона Yb^{3+} в кристалі, активованому тільки іонами Yb^{3+} .

Ефективність перенесення енергії від іонів ітербію до іонів ербію в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) була оцінена як 94% та 96%, відповідно. Спектроскопічні характеристики кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}, \text{Er}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) представлені в таблиці 2.10.

Таблиця 2.10 – Лазерні характеристики активних елементів виготовлених із кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd), співактивованих Er і Yb.

	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$
Концентрація Yb/Er, ат.%	10/2	10/2
Переріз поглинання (976 нм), 10^{-20} см^2	1,72	1,75
Переріз стимульованої емісії (1530 нм), 10^{-20} см^2	1,65	1,68
Час життя рівня $^4\text{I}_{13/2}$ іонів Er^{3+} , мс	580	550
Радіаційний час життя рівня $^4\text{I}_{13/2}$ іонів Er^{3+} , мс	2,41	1,98
Квантовий вихід люмінесценції, %	24	28
Ефективність переносу енергії Yb ³⁺ -Er ³⁺ , %	94	96

2.11.5 Стенд для вимірювання лазерних характеристик з діодним накачуванням

Крива спектральної чутливості фотоприймача стенду (рис. 2.28) приведена на рисунку 2.29. Як видно з наведеної кривої спектральної чутливості робочий діапазон приймача випромінювання (Model №1623) перекриває досліджувану область від 800 до 1700 нм.



Рисунок 2.28 - Стенд для вимірювання лазерних характеристик включає: набір діодних лазерів для накачування з різною довжиною хвилі та волоконним виходом, фокусуючу систему, модуль реєстрації.

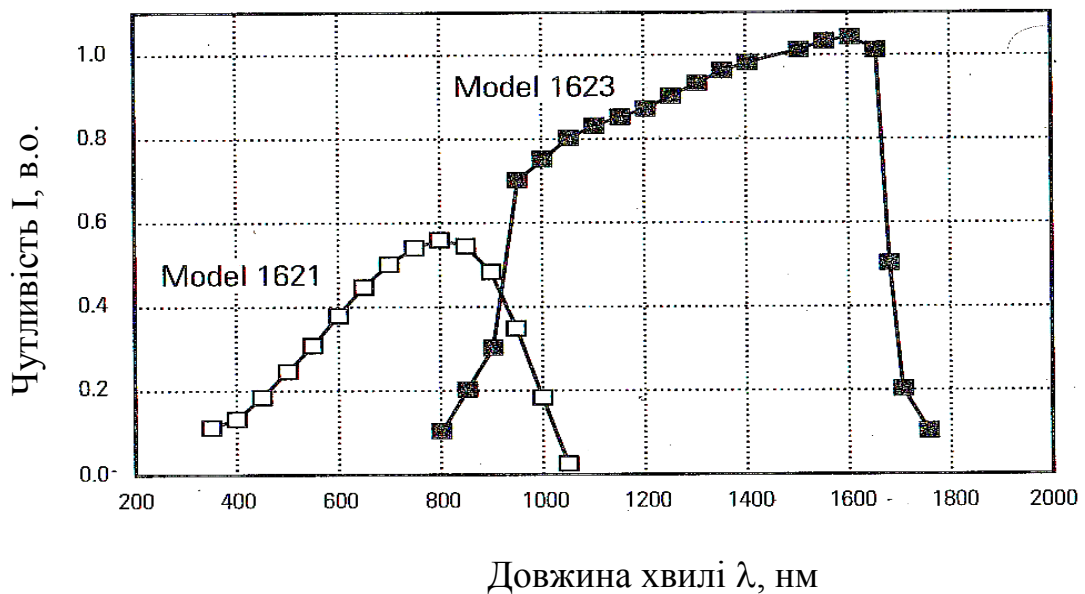


Рисунок 2.29 - Спектральна чутливість фотоприймача.

Для установки і підтримки температури лазерного діода (рис. 2.30) і досягнення стабілізації спектрального положення смуги випромінювання розроблений і виготовлений вузол кріплення і охолодження лазерного діода, що включає в себе мідну основу 4, елемент Пельтьє 6 (15x15x3,3 мм, I=10 А, U=2 В),

терморезистор 5 (10 кОм) і притискну планку 2 (рисунок 4.5). З метою поліпшення термічного контакту між мідною основою 4 і лазерним діодом 3 (в площину А) укладалася карбонова теплопровідна плівка товщиною 100 мкм.

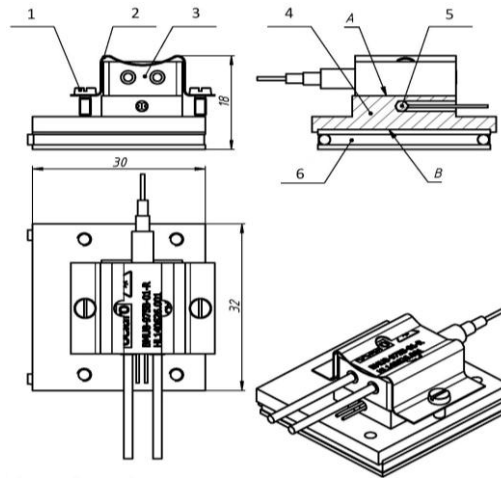


Рисунок 2.30 - Вузол кріплення і охолодження лазерного діода.

2.11.6 Лазерні характеристики активних елементів на основі подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$: Er, Yb (RE-Y, Gd) для лазерів з довжиною хвилі 1,53 мкм.

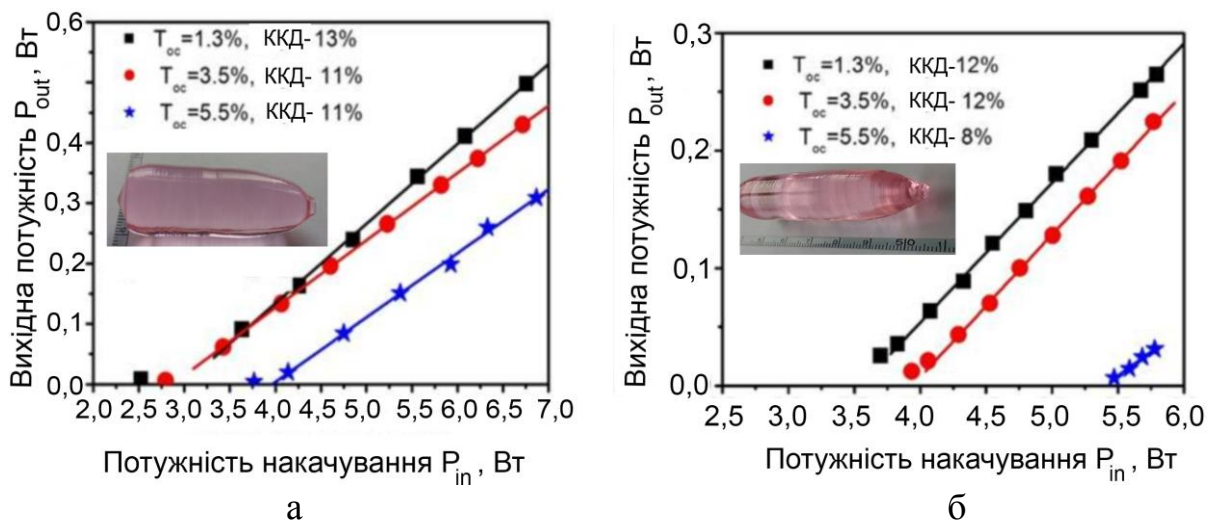


Рисунок 2.31 - ККД генерації активних елементів виготовлених із кристалів ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$:Er, Yb (RE-Y, Gd) і протестованих при діодному накачуванні в режимі безперервної генерації: а - $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$:Yb,Er; б - $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$:Yb,Er. На вставках - зображення вирощених монокристалів.

Залежності вихідної потужності від потужності накачування для активних елементів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ (RE-Y, Gd) представлені на рис. 2.31. Для активного елемента $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ максимальна вихідна потужність на довжині хвилі 1530 нм була досягнута 0,5 Вт з диференціальним ККД 13%. Поріг лазерної генерації становив 2,5 Вт. Для активного елемента $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}, \text{Yb}$ ці параметри становили 0,4 Вт та 12%, відповідно. Поріг лазерної генерації для цього активного елемента був вищий - 3,5 Вт. Для обох кристалів максимальна вихідна потужність та ККД були досягнуті при використанні вихідного дзеркала з пропусканням 1,3%. Лазерне випромінювання було лінійно поляризоване ($E//b$). Слабка залежність ККД лазерної генерації від пропускання вихідного дзеркала говорить про низький рівень пасивних втрат лазерного резонатора.

2.12 Висновки до розділу 2

1. Розроблено нову технологію вирощування монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$), в основі якій лежить ступінчатий твердофазний синтез при температурах 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C тривалістю 10-12 годин для кожного температурного інтервалу, що забезпечує отримання шихти стехіометричного складу. Продемонстрована можливість вирощування методом Чохральського чистих та активованих іонами РЗЕ (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+}) монокристалів без домішкових фаз з використанням Pt або Ir тиглів і кристалізації до 70% розплаву.
2. В технології вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) вперше здійснено повне заміщення рідкісноземельного катіона (Y або Gd) на Nd. Методом Чохральського вирощено новий монокристал $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ – перспективний для мікролазерів.
3. Методами рентгенівської дифракції досліджена кристалічна структура кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$). Розраховані ймовірності заповнення 3-х кристалографічних позицій в кристалічній решітці катіонами Ca і RE залежно від іонного радіуса RE^{3+} . Кристалічна структура $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ розшифрована вперше.
4. Вивчення хімічного складу кристалів показало, що використання повітряної атмосфери призводить до більшого дефіциту бору в кристалах, ніж інертної атмосфери. Крім цього, використання інертної атмосфери більш переважно, тому що такі умови не призводять до формування центрів забарвлення на стадії зростання. Відхилення від стехіометричного складу кристалів призводить до формування поверхневого дефекту, що утворюється в процесі постростового відпалу і складається з фаз REBO_3 ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$) і $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$.
5. Вперше було проведено систематичне дослідження просторових дефектів, присутніх в кристалах цієї родини методами рентгенівської

дифракції високого розділення та рентгенівської топографії з використанням синхротронного випромінювання. Встановлено, що кристали характеризуються такими основними типами дефектів: малокутові границі між кристалічними блоками, вигин кристалографічних площин, мікромозаїка та дислокації. Підібрані оптимальні умови, що дозволили отримувати практично безблочні монокристали з напівшириною дифракційної кривої коливання не більше 22 кут. сек., що в 5 разів більше величини, досягнутої для найбільш досконалих монокристалів Si.

6. Вперше досліджена теплопровідність кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd, Nd) в інтервалі температур 80-300 К. Встановлено, що за абсолютною величиною і характером температурної залежності теплопровідність досліджених кристалів близька до теплопровідності стекел. Заміна РЗ катіона не впливає на температурну залежність теплопровідності кристалів і незначно змінює її абсолютну величину.
7. Вперше досліджені поляризовані спектри КР в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd). Визначені положення ν , напівширини $\Delta\nu$ всіх піків та ідентифіковані коливальні моди, які обумовлюють ці піки. Досліджені спектрально-кінетичні характеристики кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (RE = Y, Gd).
8. В результаті розробленої технології вирощування вперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм при використанні активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні, а при використанні активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ – з параметрами, що значно перевищують опубліковані в літературі при аналогічному тестуванні.
9. Вперше досліджені спектрально-кінетичні характеристики кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ (RE = Y, Gd) для різної поляризації випромінювання. Встановлено, що дані кристали характеризуються незначною анізотропією. На підставі отриманих даних розраховані

перерізи поглинання і люмінесценції кристалів, ефективність переносу енергії $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ та квантовий вихід кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd}$).

10. На основі монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd}$) створені нові активні елементи для лазерів с довжиною хвилі 1,53 мкм. Сумісно з Білоруським національним технічним університетом розроблені макети лазерів з параметрами: довжина хвилі 1,53 мкм, диференціальний ККД 13%, вихідна потужність до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації. Розроблено лабораторний регламент на вирощування монокристалів ортоборатів та виготовлення активних елементів для лазерів с довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм (додаток 1).

РОЗДІЛ 3

Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних ванадатів для активних середовищ лазерів з внутрірезонаторним помноженням частоти

В цьому розділі приведені результати розроблення технології та описані властивості перспективних для лазерної техніки та нелінійної оптики кристалів подвійних ортованадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) зі структурним типом «вітлокіт». Результати по цьому напрямку опубліковані в роботах [7, 9-11, 13-17, 20, 22, 25-27, 29, 32, 33, 35, 38, 40, 43, 48-50, 53].

3.1. Обґрунтування вибору об'єктів дослідження по другому напрямку, стан та проблеми, які потребували вирішення

Ванадатні сполуки відносяться до структур зі змішаним іонно-ковалентним зв'язком і містять ізольовані або складні просторові ванадій-кисневі групи, пов'язані між собою катіонами металів [193]. Особливості будови ванадатів обумовлюють широкий спектр фізико-хімічних властивостей і, відповідно, використання в різних областях науки та галузях промисловості. Область їх застосування досить широка. Ванадати використовуються в якості каталізаторів в хімічній промисловості [194] та термокаталітичних газових сенсорів [195]. Перспективні вони також для використання в якості суперіонних провідників, іонно-транспортних мембран з високою змішаною іонно-електронною провідністю [196]. Ці сполуки є перспективними для застосування в медицині та інших, наприклад, [197-199].

Не менший інтерес викликає використання полі- та монокристалів ванадатів в оптиці. Багато робіт присвячено синтезу та вивченню властивостей фосфорів на основі ванадатів з різним спектром висвітлювання, в тому числі для світлодіодів білого світла, наприклад [200-202].

Завдяки високим функціональним характеристикам, активні лазерні елементи на основі монокристалів ортованадатів ітрію і гадолінію сьогодні стали комерційними продуктами, які пропонуються на ринку різними фірмами. Унікальна комбінація фізико-хімічних властивостей цих кристалів дозволила створити на їх основі лазери, в яких використовують різні оптичні схеми та типи накачування, які працюють в імпульсному та безперервному режимах, які суміщають лазерну генерацію та ВКР перетворення [203-205].

Із широкого ряду ванадатних сполук доцільно виділити сполуки, які являються структурними прототипами мінералу «вітлокіт». Мінерал «вітлокіт» (whitlockite) представляє багатоконпонентну фосфатну сполуку - $\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe})(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$ (пр. гр. *R3c*) [206]. Назва «вітлокіт» дана мінералу на честь американського мінеаролога Herbert Percy Whitlock (1868–1948) і часто використовується для опису структур природних і синтетичних сполук, які відрізняються складом і деталями кристалічної структури [207-215]. Ці варіації стосуються заповнення катіонних позицій: сполуки родини «вітлокіт» можуть містити різні катіони з валентністю від «+1» до «+4». Зокрема, родина «вітлокіту» включає наступні сполуки:

- гідратовані земні мінерали на основі фосфатів (whitlockite, bobdownsite, wormayite, serite). Як правило, їх кристалічні структури включають такі іони, як Mg^{2+} , Mn^{2+} , Y^{3+} , Ce^{3+} ;
- синтетичні безводні фосфати і ванадати: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - β -трикальційфосфат, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - трикальцій ванадат і $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ - трикальційарсенат;
- безводні фосфатні мінерали знайдені в метеоритах, місячному та марсіанському ґрунті. Такі мінерали називають «мерілітами» і їх кристалічна структура включає іони Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Y^{3+} ;
- ряд синтетичних хімічно-модифікованих варіантів трикальційфосфатів і ванадатів, які можна розглядати як синтетичні аналоги природних фосфатів і ванадатів (арсенати нечисленні).

Інтерес до монокристалів подвійних ванадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE-рідкісноземельний елемент) обумовлений можливістю використання таких кристалічних матриць в лазерній техніці та нелінійній оптиці. Для них показана можливість отримання кристалів великого об'єму ($>1 \text{ см}^3$) шляхом кристалізації безпосередньо із розплавів [216-218]. Ці сполуки належать до нецентросиметричної просторової групі $R3c$ і являються потенційними кандидатами нелінійно-оптичних матеріалів, які використовуються для генерації другої гармоніки (ГДГ). В таких кристалах за рахунок іонів активаторів під впливом накачування можливе здійснення лазерної генерації певної частоти, а за рахунок нелінійних властивостей кристалічної матриці можливо нелінійно оптичне перетворення частоти цього випромінювання. Це перспективно для створення компактних твердотільних систем, які генерують когерентне випромінювання у видимому та ІЧ діапазонах і може бути успішно використано в цілому ряді застосувань (лазерний друк, пристрої зберігання інформації, медицина, оптичний зв'язок і ін.). Кількісна оцінка ефективності ГДГ полікристалічних зразків деяких сполук із ряду $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (дисперсність зерен 3-5 мкм) була виконана в роботі [219]. Було показано, що ефективність ГДГ в приблизно в 20-40 разів вище, ніж в кварці (таблиця 3.1)

Таблиця 3.1 - Ефективність генерації другої гармоніки сполук $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$.

	$\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$			
	Y	La	Dy	Yb
$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	28	37	32	20

Очевидно, що використання кристала з високим значенням оптичної нелінійності χ^2 в якості активного лазерного середовища дасть можливість для реалізації двох функцій – лазерної генерації та ГДГ.

3.1.1 Особливості будови подвійних ванадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K)

Сполуки загальної формули $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (де RE - рідкісноземельний елемент і Y) ізоструктурні ортованадату кальцію $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ і утворюються в результаті неізовалентного заміщення Ca^{2+} на RE^{3+} . Основу структури $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ складають ізольовані тетраедри $(\text{VO}_4)^{3-}$, які через загальні вершини формують тримірний каркас. Катіони кальцію в цій структурі займають 5 нееквівалентних кристалографічних позицій, причому одна з них (M(4)), заповнена наполовину [220]. При утворенні сполук $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ відбувається часткове заміщення кальцію на рідкісноземельний елемент згідно зі схемою: $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{RE}^{3+} + \square$, де \square - вакансія. Це призводить до того, що позиція M(4) в сполуках $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ стає повністю вакантною. Рідкісноземельні катіони можуть займати 3 кристалографічні позиції, але ступінь їх заповнення залежить від іонного радіуса RE^{3+} [212-215].

Для сполуки $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ також можливим є заміщення Ca на катіони з зарядом «+1». При частковому заміщенні кальцію лужним металом за схемою $\text{Ca}^{2+} + \square = 2\text{M}^+$ (де M - лужний метал) відбувається утворення сполук $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ [221]. Це призводить до заселення позиції M(4) іонами лужних металів [222, 223] і, відповідно, до відсутності вакансій у кристалічних структурах $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$.

До особливостей сполук $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ слід віднести наявність сегнетоелектричного фазового переходу з нецентросиметричної фази в неполярну фазу, який відбувається при нагріванні [219]. В результаті фазового переходу в кристалічній структурі подвійних ванадатів частина тетраедрів VO_4 , розташованих на вісі c, змінює свою орієнтацію. Температури фазових переходів T_c лежать в інтервалі 800-1100 °C.

3.1.2 Переваги подвійних ванадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K).

Розупорядкування кристалічної структури $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$, а саме наявність двох катіонів розподілених по 5-ти кристалографічним позиціям, повинно призводити до розширення спектральних смуг іонів активаторів. В цьому випадку не таким критичним стає температурна стабільність довжини хвилі випромінювання діодного лазера при накачування кристалів, що містять іони з вузькими смугами поглинання, наприклад Nd^{3+} . Велика напівширина ліній (10 нм і більше) в спектрах люмінесценції може бути використана для генерації ультра коротких імпульсів лазерами, які працюють в режимі синхронізації мод [149].

До інших переваг сполук з такою структурою відноситься те, що в такі кристалічні матриці можна вводити високі концентрації лазерно-активних іонів. Це дозволить забезпечити високий коефіцієнт поглинання енергії накачування на малій товщині лазерного елемента, і як наслідок, мініатюризувати лазерний пристрій. В цих структурах існує можливість підбору пари рідкісноземельних катіонів (катіон основи + катіон-активатор) і регулювання розподілом катіонів по кристалографічним позиціям і, відповідно, регулювання характеристиками активаторних центрів [212-215]. Просторова роздільність поліедрів в кристалічній структурі подвійних ванадатів дозволить суттєво знизити обмінну взаємодію між іонами-активаторами і збільшити їх концентрацію в кристалі без концентраційного гасіння люмінесценції [224].

3.1.3 Проблеми, які потребували вирішення

В останні 10-15 років з'явився ряд робіт, присвячених вирощуванню монокристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE-Y, La, Gd) і дослідженню їх спектроскопічних характеристик при активації іонами Nd^{3+} , вивченню ефективності ГДГ, яка перевищувала ефективність ГДГ кристала KDP у

декілька разів [216-218]. Авторам цих робіт вдалося виростити монокристали шляхом безпосереднього витягування з розплаву використовуючи метод Чохральського. Проте, недостатня оптична однорідність отриманих кристалів ускладнювала їх застосування в якості лазерних матеріалів. Однією з суттєвих проблем, які обмежували практичне використання цих кристалів було сильне розсіювання лазерного променя при проходженні через об'єм кристала. Причини розсіювання дискутувалися, проте причини, що визначають природу розсіювання не були встановлені. В роботах [216, 217] було зроблене припущення, що причина сильного розсіювання світла може бути пов'язана з сегнетоелектричним фазовим переходом в кристалах з температурою Кюрі близькою, або вище 1000 °С і формуванням доменів в кристалах. Щоб уникнути утворення доменів необхідно або отримати монодомений полярний кристал в результаті його поляризації в постійному електричному полі, або подавити сегнетоелектричний фазовий перехід.

Внаслідок недостатньої оптичної якості кристалів, лазерна генерація не була отримана для жодного з цих кристалів. Крім цього, інформація про вирощування кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – лужний метал) та їх властивості в літературі не була знайдена. Таким чином, для створення активних лазерних середовищ, які поєднують дві функції – лазерну генерацію та ГДГ, були вибрані сполуки $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y та рідкісноземельні елементи) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K). Різниця між сполуками $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ полягає у наявності вакантної кристалографічної позиції та реалізації різного розподілу катіонів по кристалографічним позиціям. Очевидно, що розроблення нового активного лазерного середовища базується на технології вирощування кристалів високої оптичної якості, розроблення якої неможливе без комплексного дослідження умов вирощування та властивостей кристалів.

3.2 Синтез і вирощування монокристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd, Nd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K).

На основі літературних даних було відомо, що сполуки $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd) конгруентно плавляться при температурах $T_{\text{пл}} \leq 1500^\circ\text{C}$. Для синтезу шихти використовується твердофазний синтез, а для вирощування кристалів - метод Чохральського [216, 217].

Шихту для вирощування монокристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd) синтезували по твердофазній методиці. Попередньо просушені компоненти, взяті в стехіометричному співвідношенні, завантажували в кульовий млин з агатовими кулями і мололи протягом 10 годин. Гомогенізована, таким чином, суміш була переміщена в Pt-тигель і нагріта зі швидкістю 50 град/год до 1000°C . Після витримки 10 годин суміш повторно мололи і нагрівали до 1000°C , повторна витримка становила 5 годин. Утворення сполук проходило згідно реакції:



З огляду на високу температуру плавлення кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, вирощування монокристалів проводили в атмосфері аргону або азоту з Ir тиглів ($\varnothing = 60$ мм, $h = 70$ мм) в установці «Кристал 3М» з індуктивним нагрівом і автоматизованої системою контролю діаметра вирощуваного кристала. Перша кристалізація проводилася на Pt-дріт. В подальших експериментах використовувалися зародкові кристали орієнтовані таким чином, що напрямок вирощування співпадав з кристалографічною віссю [001].

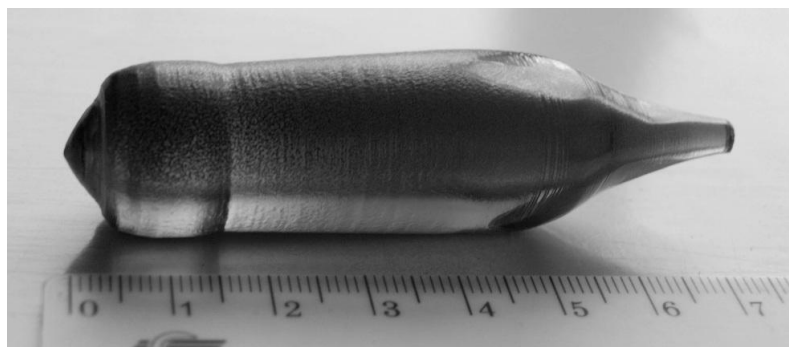
Швидкість переміщення штока змінювалася в межах $v=1 - 5$ мм/година, обертання $\omega=5 - 25$ об./хв. При використанні теплових екранів (активних і пасивних) радіальний градієнт температури dT/dz на поверхні розплаву не перевищував $0,5$ град/мм, осьовий градієнт температури на межі розділу

розплав/газ - 75 град/см. В таких умовах фронт кристалізації вирощених кристалів був злегка опуклий.

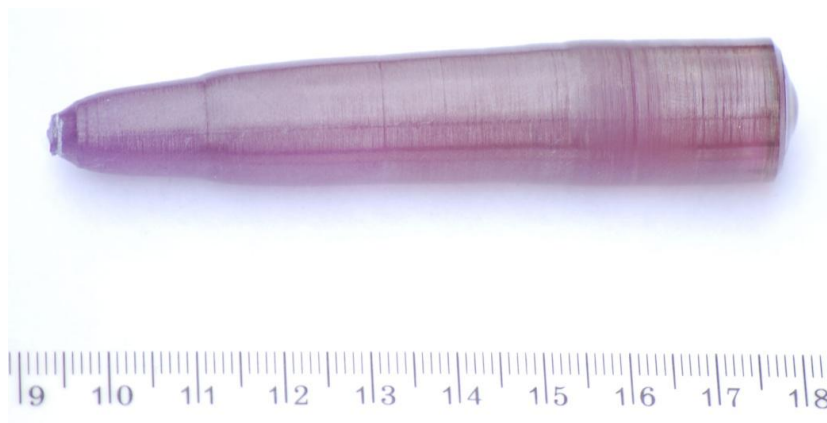
В описаних умовах були вирощені номінально чисті монокристали $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd).

Оскільки інформація про характер плавлення та вирощування кристалів $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ в літературі була відсутня, автором були проведені експерименти по синтезу та вирощуванню кристалів. Було встановлено, що дана сполука плавиться конгруентно і може бути отримана безпосередньою кристалізацією із розплаву, тобто методом Чохральського. Кристали даного складу були отримані вперше. Для отримання кристалів $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ були використані ті ж самі умови синтезу та режими вирощування кристалів, як і для кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd).

Згідно даним хімічного аналізу, сумарна концентрація мікродомішок для кожного кристала не перевищувала $2 - 3 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Типові розміри кристалів становили: діаметр - до 25 мм, довжина до 80 мм. Типовий вид монокристалів показаний на рис. 3.1. Для зняття термопружних напруг кристали проходили післяростовий відпал при 1000 °С в повітряній атмосфері протягом 12 годин.



а



б

Рисунок 3.1 - Фотографії кристалів: а – $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, б - $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

Аналіз літературних даних показує, що в потрійних системах $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - NdVO_4 - M_3VO_4 (М- Na, K) існують фази $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$, які ізоstrukturні ортованадату $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [221-223]. Однак, дані про температури та характер плавлення сполук $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (М - Li, Na, K), методах вирощування монокристалів були невідомі.

Для синтезу шихти були використані умови та режими, описані для кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$. Утворення сполук $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (М - Li, Na, K) проходило відповідно реакції:



В результаті проведених експериментів було встановлено, що температура плавлення цих сполук не сильно відрізняється від температури плавлення $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ і не перевищує 1500°C . В ході ростових експериментів не спостерігалася декомпозиція сполук $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (М - Li, Na, K) в результаті плавлення. Таким чином, методом Чохральського в описаних умовах були вирощені кристали $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (М - Li, Na, K), чисті та активовані різними домішками. Фрагменти вирощених кристалів представлені на рис. 3.2.



а

б

в

Рисунок 3.2 – Фотографії фрагментів кристалів:

а - $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$, б - $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$, в - $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$.

3.3 Кристалічна структура монокристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd, Nd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K)

Кристалічні структури монокристалів були уточнені методом рентгенівської дифракції на монокристалах, які були розтерті в порошок. Для дослідження був використаний дифрактометр «X'PERT Alpha Pro Alpha1». Дослідження кристалічної структури та дефектів монокристалів ванадатів методами рентгенівської дифракції було проведено в Інституті фізики ПАН (м.Варшава, Польща).

Вивчення кристалічної структури вирощених монокристалів методом порошкової дифрактометрії показало, що всі кристали відносяться до тригональної сингонії (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z=6$), а параметри елементарної комірки трохи менше, ніж полікристалічних зразків (таблиця 3.1).

Таблиця 3.2 - Параметри елементарної комірки кристалів ванадатів.

	a, Å	c, Å	V, Å ³	ρ , г/см ³
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	10,8546(2)	38,0112(7)	3878.6(2)	3.178
$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$	10,8959(2)	38,1416(7)	3921.5(2)	3.254
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	10,86693(4)	38,1327(2)	3899.79(5)	3.274
$\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$	10,85801(5)	38,0890 (2)	3888.93(5)	3.304
$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	10,81450(7)	38,0657(3)	3855.47(8)	3.133
$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$	10,81612(5)	38,0295(2)	3852.96(6)	3.176
$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$	10,82891(8)	38,0131(3)	3860.41(9)	3.212

На рис. 3.3 приведено зображення елементарної комірки кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

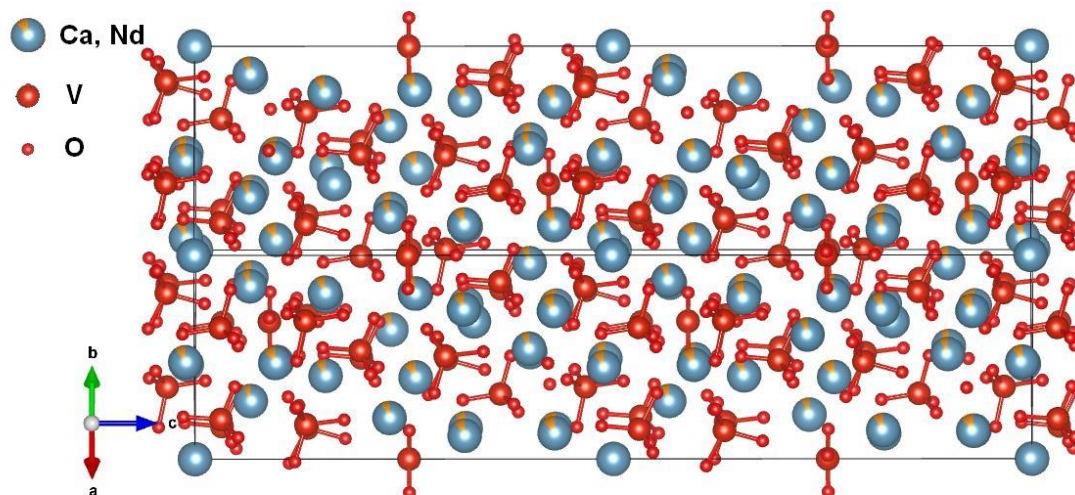


Рисунок 3.3 - Зображення елементарної комірки кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

3.4 Дефекти в кристалах.

Як було зазначено вище, однією з проблем цих кристалів є розсіювання світла в них, причини якого достеменно не були встановлені. З цією метою було проведено комплексне дослідження кристалів методами оптичної спектроскопії, рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії.

3.4.1 Оптична прозорість кристалів

На рис.3.4 представлені спектри оптичного пропускання кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K). Як видно з рис. 3.4 край фундаментального поглинання кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd) практично однаковий і знаходиться в області 350 нм. Тобто, RE катіон практично не впливає на положення краю фундаментального поглинання. Однак прозорість зразків кристалів отриманих в однакових умовах суттєво залежить від RE катіону.

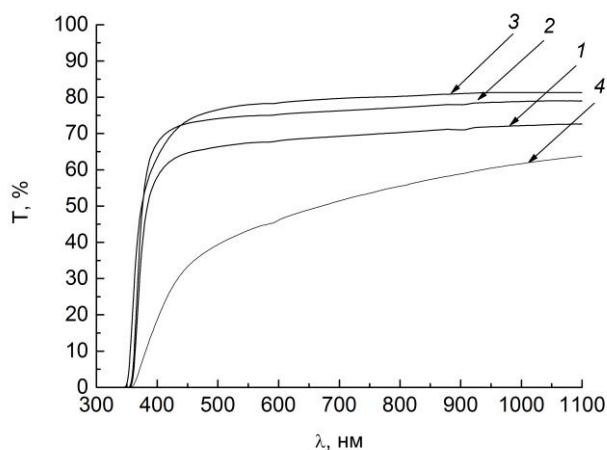


Рисунок 3.4 - Спектри оптичного пропускання кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd): 1 - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$; 2 - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, вирощений із розплаву з надлишком Ca; 3 - $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$, 4- $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$. Товщина зразків 1 мм.

Навпаки, для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) існує залежність краю фундаментального поглинання від лужного металу (рис. 3.5). Серед цих кристалів найбільш короткохвильовим є кристал $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ (350 нм). Край фундаментального поглинання кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, K) приблизно однаковий і зміщений у довгохвильову область (400 нм). На відміну від кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd), прозорість цих кристалів не залежить від катіону лужного металу.

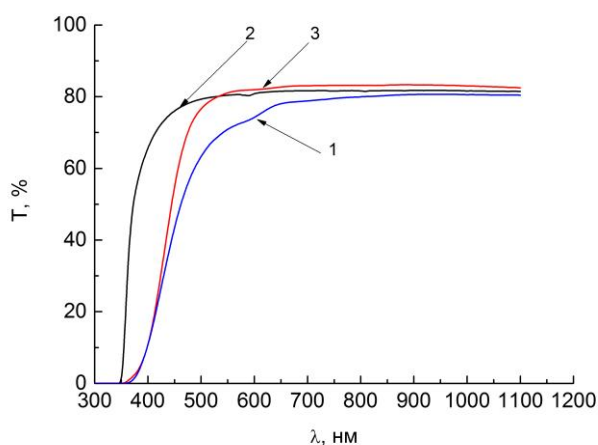


Рисунок 3.5 - Спектри оптичного пропускання кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K): 1 – $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$; 2 – $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$; 3 – $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$. Товщина зразків 5 мм.

Слід зазначити, що незважаючи на те, що процес вирощування відбувався в атмосфері інертного газу, практично всі $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) вирощені кристали не містили центрів забарвлення, пов'язаних з ефективним зарядом ванадію менше «+5» і не вимагали післяростового відпалу в окислювальному середовищі [225-226].

3.4.2 Хімічний склад вирощених кристалів

Дослідження складу кристалів було проведено методом електронного зондового мікроаналізу. Аналіз елементного складу кристалів проводився на пластинках, вирізаних із центральної частини кристалів за допомогою растрового електронного мікроскопа «JEOL – 820» обладнаного мікроаналізатором «LINK 10000». Точність елементного аналізу становила 5%.

Таблиця 3.3 - Елементний склад кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd).

	$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$		$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$		$\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$	
	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.
C_{Ca} , мас.%	28,76	29,11±1,46	27,66	27,66±1,38	27,28	25,52±1,28
C_{V} , мас.%	28,43	29,25±1,46	26,11	26,11±1,31	26,96	25,45±1,27
C_{RE} , мас.%	7,09	5,56±0,28	10,65	12,00±0,60	11,89	16,36±0,82

Аналіз елементного складу кристалів показав, що для кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ вміст кальцію та ванадію відповідав стехіометричному з точністю до похибки вимірювання (таблиця 3.3). В той же час, для всіх кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd) спостерігалось відхилення від стехіометричного вмісту RE катіонів. Для кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ елементний аналіз показав дефіцит Y, а для кристалів

$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ – надлишок La і Gd, відповідно. Крім цього, для кристала $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ було також зафіксовано дефіцит кальцію.

Дослідження елементного складу вирощених кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ показало, що вміст катіонів Ca і V в вирощених кристалах відповідає стехіометричному складу з точністю похибки визначення, а вміст катіонів лужних металів (Na і K) в кілька разів нижче (таблиця 3.4). (Li не визначався із-за апаратних можливостей аналізатора.)

Таблиця 3.4 - Елементний склад кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K).

	$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$		$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$		$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$	
	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.	Теор.	Експер.
C_M , мас.%	0,57		1,87	$0,41 \pm 0,02$	3,14	$1,05 \pm 0,05$
C_{Ca} , мас.%	33,06	$33,12 \pm 1,66$	32,63	$32,73 \pm 1,64$	32,21	$32,87 \pm 1,64$
C_V , мас.%	29,41	$30,06 \pm 1,50$	29,02	$30,05 \pm 1,50$	28,65	$29,55 \pm 1,48$

Таким чином, характерним дефектом кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) є відхилення від стехіометричного складу стосовно вмісту РЗЕ і лужного металу, відповідно.

3.4.3 Центри розсіяння в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd)

Рентгенфазовий аналіз кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd) показав відсутність домішкових фаз в кристалах. Результати оптичної та електронної мікроскопії показали відсутність в кристалах включень газових пузирів мікронного і субмікронного розмірів. Також не було виявлено включень матеріалу тигля (Ir) і мікротріщин.

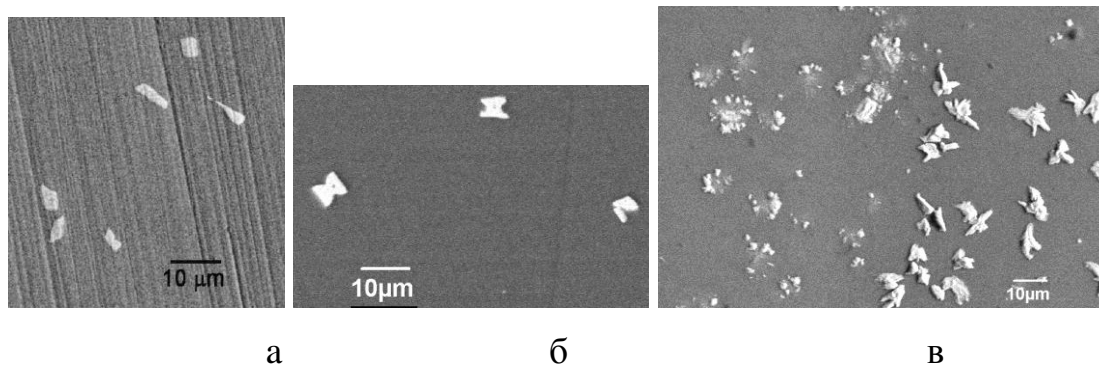


Рисунок 3.6 – РЕМ зображення поверхні кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (а), $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ (б) $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ (в) в режимі композиційного контрасту.

У той же час, дослідження поверхні зразків кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd) методом РЕМ в режимі композиційного контрасту показало неоднорідність хімічного складу кристалів. Було встановлено, що в кристалах існують включення з більш високим ефективним атомним номером Z_{eff} (світлі області на рис. 3.6). Лінійні розміри таких включень становили кілька мікрометрів. Елементний аналіз показав, що такі включення збагачені РЗЕ. Причому, для кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ щільність областей збагачених рідкісноземельних елементом була мінімальна, а максимальна щільність і максимальні розміри включень спостерігалися для кристала $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$.

Згідно даним роботи [227] кристалічна структура мінералу «вітлокіт» не деформується при введенні або заміщенні в ній катіонів з різними радіусами і ступенями окислення. Існуючі вакантні кристалографічні позиції дозволяють оптимально розподіляти катіони з різними іонними радіусами і зарядами, мінімізувати внутрішні напруги.

На рис. 3.7 представлена залежність відношення с/а елементарної комірки $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ від іонного радіуса RE^{3+} . Нелінійна поведінка залежності підтверджує той факт, що для кожного РЗЕ реалізується своє розподілення по кристалографічним позиціям.

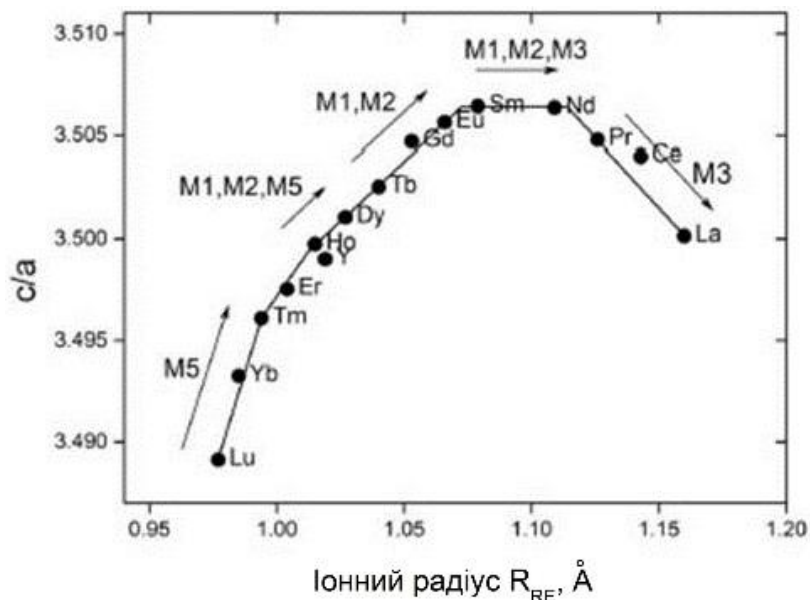


Рисунок 3.7 – Відношення c/a елементарної комірки сполук $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ як функція іонного радіуса RE^{3+} . Іонні радіуси взяті для восьмерної координації. Розрахунки зроблені з урахуванням даних робіт [212-215]. Стрілками відмічені області з відповідним заповненням кристалграфічних позицій.

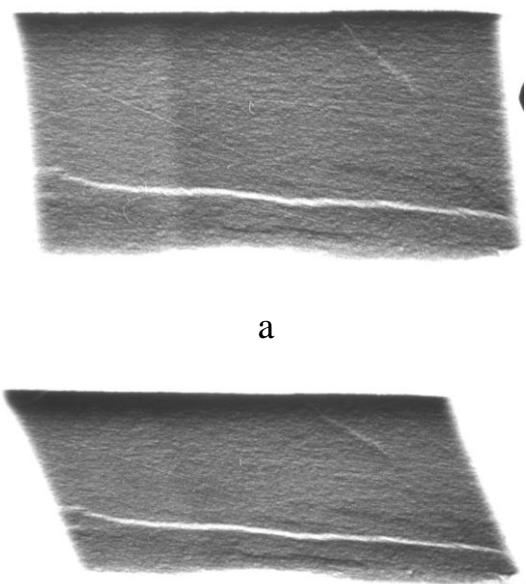
Слід зазначити, що для величини іонного радіуса 1,12 Å (що відповідає іонному радіусу Ca^{2+}) заповнення трьох кристалграфічних M1, M2 і M3 позицій рівне. Тобто, це вказує на те, що розподіл катіонів РЗЕ по кристалграфічним позиціям обумовлений лише розмірним ефектом. Залежність c/a змінює нахил з позитивного на негативний в області значення іонного радіусу - 1,12 Å. Не дивним є той факт, що мінімальне спотворення елементарної комірки подвійних ванадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ спостерігається для катіонів РЗЕ іонний радіус яких співпадає, або незначно відрізняється від іонного радіусу Ca^{2+} .

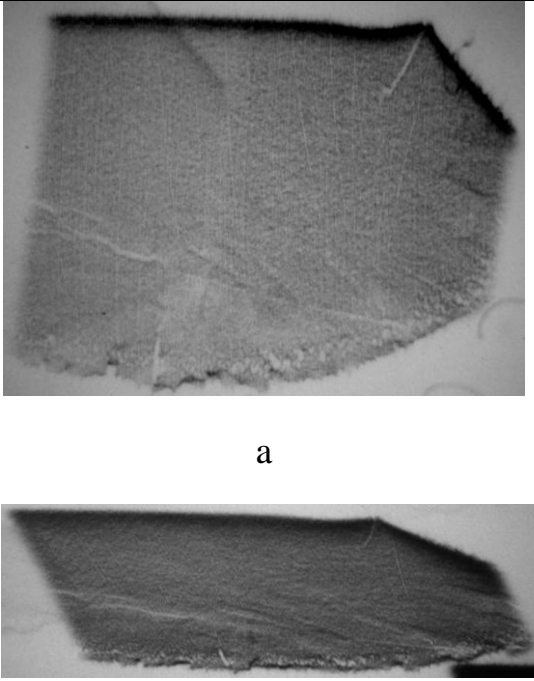
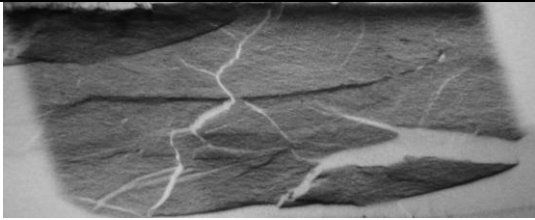
Таким чином, можна стверджувати, що причина розсіювання світла в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ обумовлена неоднорідністю складу кристала і утворенню областей збагачених РЗЕ. Формування таких областей є наслідком мінімізації спотворення елементарної комірки ванадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ із-за різниці іонних радіусів катіонів РЗЕ і Ca^{2+} .

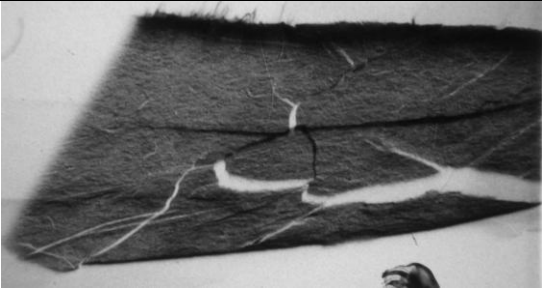
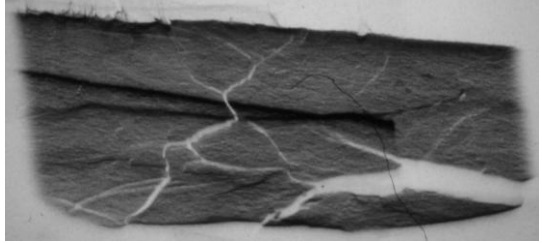

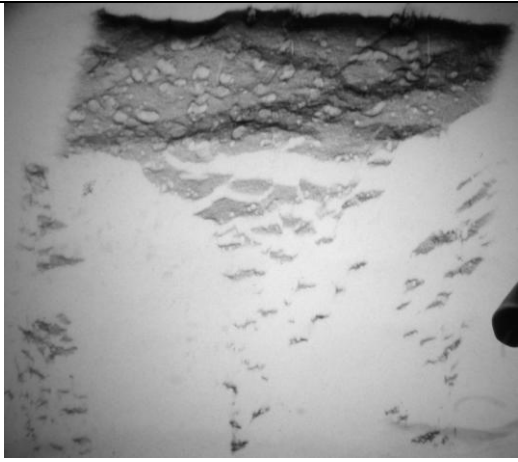
3.4.4 Структурна досконалість кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K).

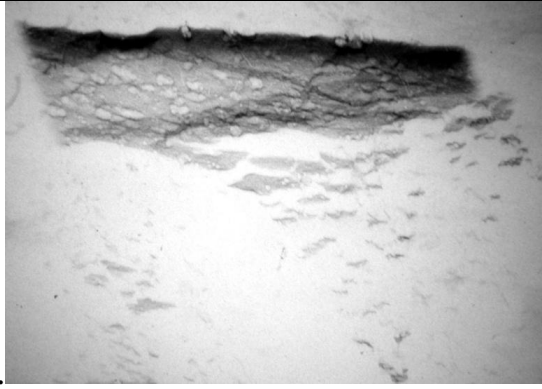
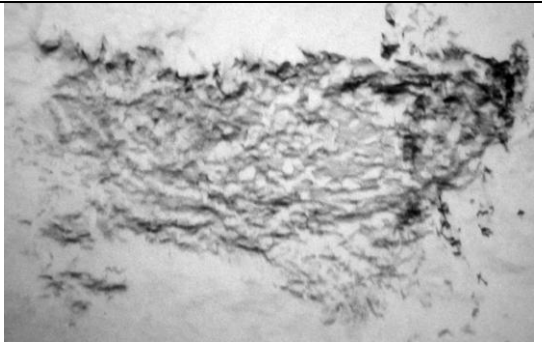
Для дослідження дефектів в кристалах був також використаний метод рентгенівської топографії з використанням синхротронного випромінювання «білого» світла Hasylab Laboratory, Doris III ring (м.Гамбург, Німеччина). В таблиці 3.5 представлені результати досліджень кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - La, Gd, Nd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) методом рентгенівської топографії з використанням синхротронного випромінювання.

Таблиця 3.5 Проекції відображення дифракції синхротронного білого випромінювання кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - La, Gd, Nd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K).

Кристал	Топограма	Коментар
$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$	 <p style="text-align: center;">а</p> <p style="text-align: center;">б</p>	<p>а, б - проекція відображення дифракції синхротронного білого випромінювання для двох різних рефлексів. Біла лінія відображає границю блоків, кути розорієнтації складають 10-20 кут.хв. Контраст зображення свідчить про існування дефектів – дислокацій або мікрровключень.</p>

$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	 <p style="text-align: center;">а</p> <p style="text-align: center;">б</p>	<p>а, б – дві проекції проекція відображення дифракції синхротронного білого випромінювання. Малокутові границі практично відсутні. Контраст зображення свідчить про існування дефектів – дислокацій або мікрровключень.</p>
$\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$	 <p style="text-align: center;">а</p> <p style="text-align: center;">б</p>	<p>а, б - проекція відображення дифракції синхротронного білого випромінювання для двох різних рефлексів. Контраст зображення говорить про велику концентрацію некогерентних включень.</p>
$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	 <p style="text-align: center;">а</p>	<p>а - проекція відображення дифракції синхротронного білого випромінювання, б - накладена проекція і секція топограми однієї і</p>

	 <p style="text-align: center;">б</p>  <p style="text-align: center;">в</p>  <p style="text-align: center;">г</p>	<p>тієї ж області, в і г – секції топограм для двох різних рефлексів. Спостерігаються декілька великих блоків з кутами розорієнтації 10-20 кут.хв. Контраст зображення свідчить про існування дефектів – дислокацій або мікрровключень.</p>
$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$	 <p style="text-align: center;">а</p>	<p>а, б - проєкції відображення дифракції синхротронного білого випромінювання для двох рефлексів. Частина кристала демонструє сильно розвинуту мозаїчну структуру з кутами розорієнтації блоків до декількох градусів. Світлі області у верхній частині топограм можуть наслідком об'ємного</p>

	 <p style="text-align: center;">б</p>	<p>дефекту такого, як включення іншої фази або сильно розорієнтовані блоки.</p>
$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$		<p>Проекція відображення дифракції синхротронного білого випромінювання. Як і для попереднього кристала світлі області у верхній частині топограм можуть наслідком об'ємного дефекту такого, як включення іншої фази або сильно розорієнтовані блоки. Кути розорієнтації блоків досягали декількох градусів.</p>

Таким чином, згідно даним рентгенівської топографії з використанням синхротронного випромінювання, досліджені кристали $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - La, Gd, Nd) мають у своєму складі один або декілька крупних блоків. Кути розорієнтації блоків не перевищують 20 кут. хв. Тобто, при використанні запропонованих умов вирощування можливе отримання кристалів, які не

містять блоки, або складаються з декількох крупних блоків. Дані рентгенівської топографії підтверджують ствердження, що концентрація центрів розсіювання збільшується з ростом різниці іонних радіусів катіонів РЗЕ і Ca^{2+} . Для кристалів $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ спостерігалася максимальна концентрація некогерентних включень.

Кристали $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (М – Li, Na, K) мали мозаїчну структуру, яка складалася з блоків розміром декілька мм. Причому, мінімальні кути розорієнтації ми спостерігали для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ - не більше 20'. Для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (М – Na, K) кути розорієнтації досягали декількох градусів.

3.5 Спектрально-кінетичні характеристики кристалів подвійних ванадатів, активованих Nd^{3+} .

В спектрах поглинання кристалів ортованадатів спостерігається ряд піків, пов'язаних з переходами з основного стану $^4\text{I}_{9/2}$ іонів Nd^{3+} (рис. 3.8 і 3.9). Пік, який відповідає переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, характеризується FWHM ~ 10 нм (коефіцієнт поглинання в максимумі смуги становить $4,4 \text{ cm}^{-1}$) для поляризації світла $\text{E}||\text{a}$ і $3,1 \text{ cm}^{-1}$ для $\text{E}||\text{c}$ - на довжині хвилі випромінювання 810 нм). Такі коефіцієнти поглинання дозволяють здійснювати ефективно накачування лазерних елементів виготовлених із кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ за допомогою комерційних AlGaAs лазерних діодів, що випромінюють в області 800 нм (для елемента довжиною 3 мм поглинання випромінювання накачування з поляризацією $\text{E}||\text{c}$ буде більше 70%) .

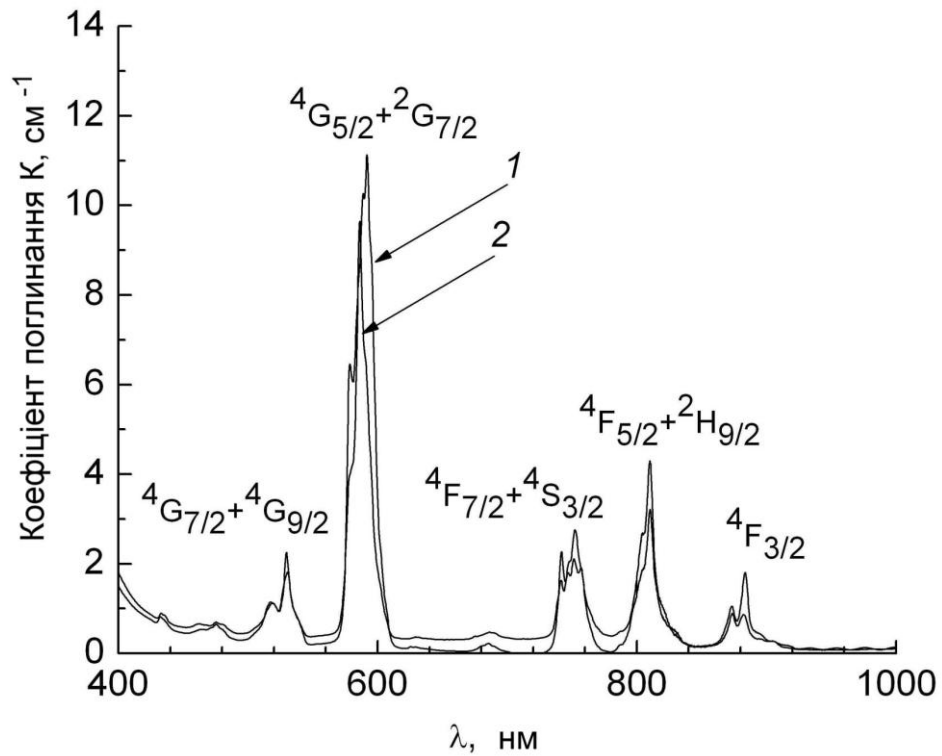


Рисунок 3.8 - Спектр поглинання кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ для різних поляризацій: $E||a$ (1) і $E||c$ (2).

Для всіх досліджених кристалів форма піків та їх відносна інтенсивність (для обох поляризацій) схожі. Однак, величини перерізів поглинання, в значній мірі, залежать від складу кристалів. Для кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ перерізи поглинання нижче, ніж для кристалів, що містять лужні катіони Li та K, при довжині хвилі 810 нм вони становлять $\sigma_{\text{погл}} = 2,8(\pi)$ і $2,2(\sigma) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. Перерізи поглинання $\sigma_{\text{погл}}$ кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ у декілька разів вище і складають $6,4(\pi)$, $5,3(\sigma) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ і $6,8(\pi)$ $5,6(\sigma) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, відповідно. Подібна поведінка спостерігається також для лінії поглинання 883 нм.

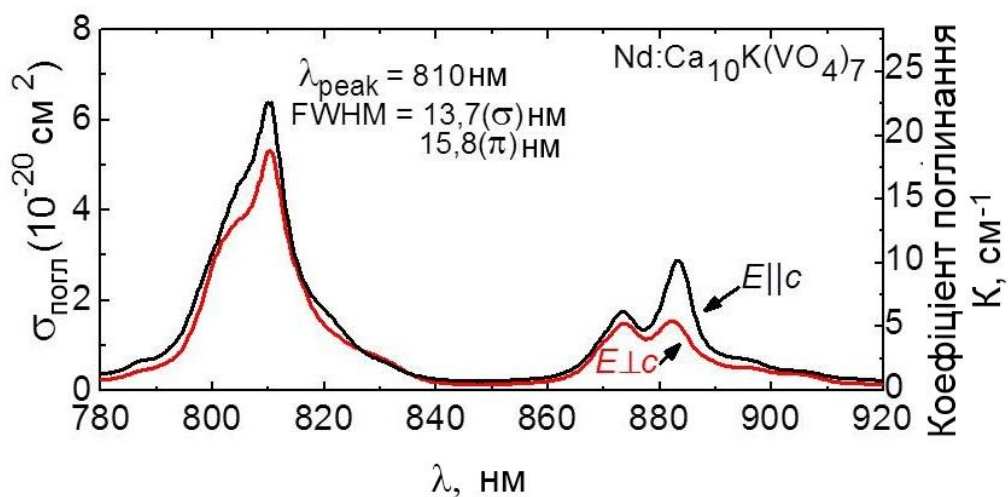
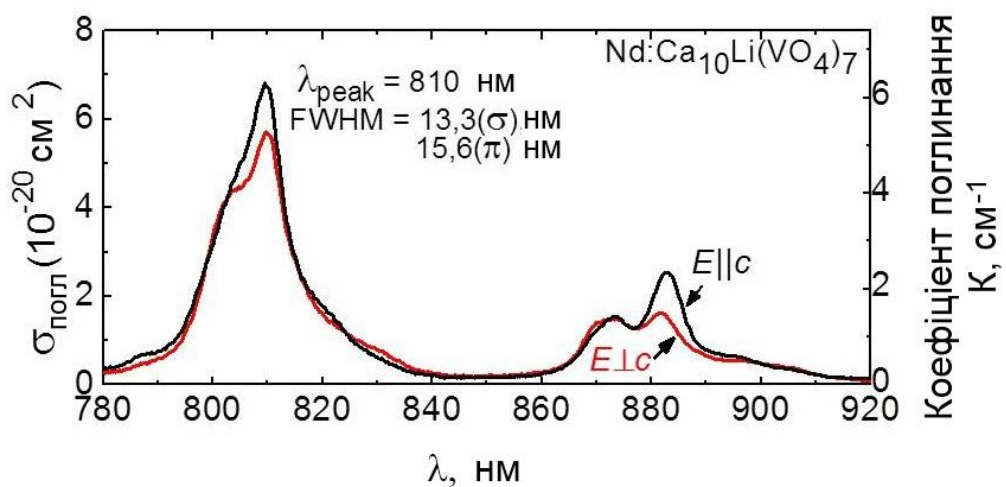
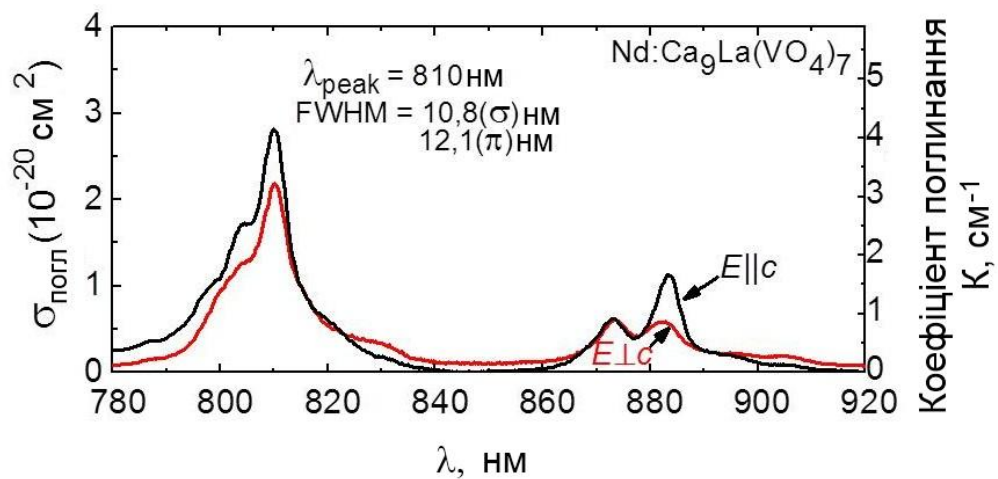


Рисунок 3.9 - Перерізи (ліва вісь ординат) та коефіцієнт (права вісь ординат) поглинання кристалів.

У порівнянні з іншими лазерними матеріалами, активованими Nd, ці значення перерізів поглинання не являються рекордними. Дійсно, для

кристалів $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ і $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$ величина $\sigma_{\text{погл}}$ складає $5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ на довжині хвилі 808 нм для π -поляризації.

Таблиця 3.6 – Характеристики переходів ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$ іону Nd^{3+} в кристалах ортованадатів.

Кристал	Перехід	λ_{peak} , нм	FWHM, нм	τ_{meas} , нс	τ_{rad} , нс
$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	906	35(π), 40(σ)	152	222
	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1067	29(π), 18(σ)	150	
	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1347	44(π), 21(σ)	150	
$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	907	40(π), 44(σ)	140	140*
	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1068	24(π), 21(σ)	147	
	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1347	38(π), 32(σ)	140	
$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	907	41(π), 46(σ)	80	92
	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1068	23(π), 19(σ)	80	
	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1348	37(π), 35(σ)	81	

Результатом структурного розупорядкування є неоднорідне розширення спектральних ліній (рис. 3.9, табл. 3.6) активаторних домішок. Для кристала $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ величина FWHM піка, пов'язаного з переходом ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$, становить 15,8 нм (π) і 13,7 нм (σ). Тобто, ефективність накачування такого активного елемента буде не чутлива до зміни довжини хвилі виходу лазерного діода AlGaAs внаслідок температурного дріфту. Для кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ така можливість дещо звужена, оскільки FWHM дорівнює 12,1 нм (π) і 10,8 нм (σ). Нарешті, з точки зору ефективного накачування найбільш перспективними є кристали $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$. Вони демонструють найбільш інтенсивні і широкі піки поглинання в області 0,81 мкм (для $E \parallel c$).

Спектри поляризованої люмінесценції цих досліджуваних кристалів наведені на рис. 3.10. Люмінесценція збуджувалася випромінюванням з довжиною хвилі 810 нм. Піки, обумовлені переходами ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$

та ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, були виміряні для двох поляризацій, $E \parallel c$ та $E \perp c$. Для порівняння форми піків спектри люмінесценції були нормовані. Форма піків люмінесценції кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ була подібною. Більш того, анізотропія в спектрах люмінесценції цих кристалів слаба.

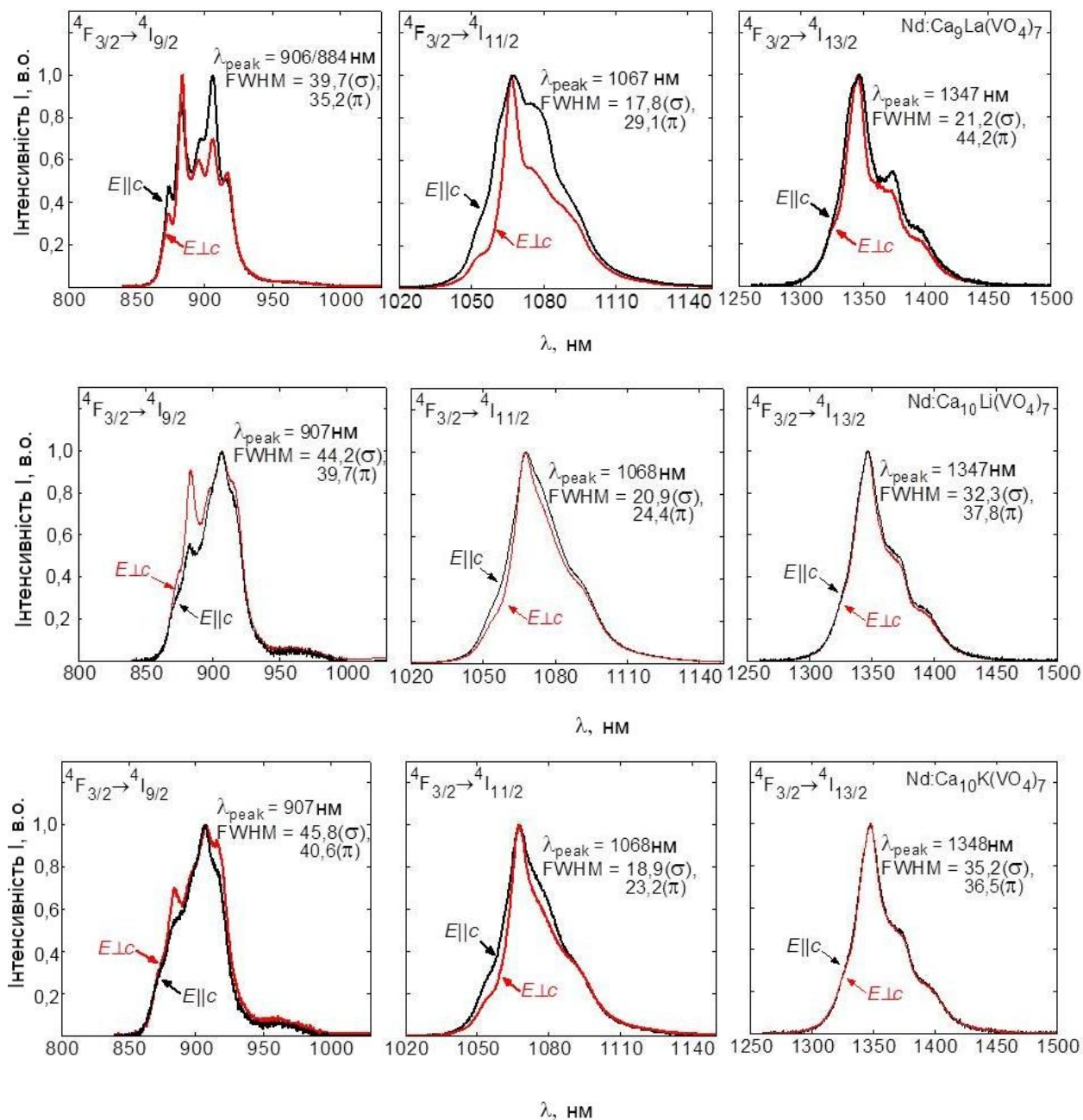


Рисунок 3.10 – Поляризовані та нормовані спектри люмінесценції кристалів ортованадатів $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$, активованих Nd (довжина хвилі збудження 808 нм).

Спектри люмінесценції кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ відрізняються від спектрів люмінесценції кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$. Спектри люмінесценції в області 1,07 і 1,35 мкм представлені досить безструктурними піками в порівнянні зі структурованим піком в області 0,94 мкм. Це вказує на можливість отримання лазерної генерації на кристалах $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ з перестроюванням довжини хвилі вихідного випромінювання в області довжин хвиль 1,07 мкм і 1,35 мкм.

Взагалі, розупорядковані кристали ванадатів кальцію, активовані Nd, демонструють хороші можливості для перестроювання довжини хвилі лазерного випромінювання, оскільки ці матеріали характеризуються відносно широкими смугами люмінесценції (рис. 3.10). Дійсно, для каналу лазерної генерації ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ з високим коефіцієнтом посилення довжина хвилі, яка відповідає максимальній інтенсивності люмінесценції λ_{peak} , становить 1068 нм, а відповідна FWHM становить 24 (π) і 21 (σ) нм для кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$, 23 (π) та 19 (σ) нм для $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$, 29 (π) та 18 (σ) нм для кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ (таблиця 3.6).

Чотирьох-рівневі активні лазерні середовища (наприклад, які містять іони Nd^{3+}) характеризується смугами посилення, які за своєю формою наближаються до смуг люмінесценції. Таким чином, беручи до уваги величини FWHM піків люмінесценції можна приблизно оцінити тривалість імпульсів, які генерують лазери в режимі синхронізації мод. Серед досліджених кристалів ортованадатів, для активних середовищ на основі кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ можлива генерація імпульсів тривалістю $\Delta\tau \approx 130$ фс на довжині хвилі 1,07 мкм і ≈ 140 фс на довжині хвилі 1,35 мкм. Для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ $\Delta\tau$ була оцінена не коротше 160 фс.

Криві загасання люмінесценції реєструвалися для всіх досліджених кристалів на довжинах хвиль 907, 1068 і 1347 нм. Всі криві мають експоненціальний характер, час загасання люмінесценції τ_{meas} представлений в таблиці 3.6. Як правило, для одного кристала і різних каналів

люмінесценції значення τ_{meas} співпадають (в межах похибки експерименту ± 10 мкс). Однак, як показали експерименти час загасання люмінесценції залежить від складу кристалічної матриці. Так для кристала $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ значення τ_{meas} дорівнювало 80 мкс, що було значно коротше, ніж для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ (140 мкс) і $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ (150 мкс). Радіаційний час життя τ_{rad} збудженого стану $^4\text{F}_{3/2}$ був розрахований теоретично (таблиця 3.6).

Таблиця 3.7 - Часи загасання люмінесценції Nd^{3+} в кристалі $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ в залежності від концентрації Nd.

Концентрація C_{Nd} , мас.%	1	2,5	4
τ_{meas1} , мкс ($\lambda=0,92$ мкм)	152	140	135
τ_{meas2} , мкс ($\lambda=1,07$ мкм)	150	140	135
τ_{meas3} , мкс ($\lambda=1,35$ мкм)	150	140	135

Для кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ була досліджена залежність загасання люмінесценції від концентрації Nd в кристалі. Для всіх досліджених зразків загасання люмінесценції носить моноекспоненціальний характер. Часи загасання люмінесценції представлені в таблиці 3.7. Як видно з таблиці 3.7, зі збільшенням концентрації відбувається зниження часу загасання.

3.6 Спектрально-кінетичні характеристики кристалів подвійних ванадатів, активованих Yb^{3+}

3.6.1. Кристал $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$

Як було зазначено в підрозділі 3.3, концентрація центрів розсіяння збільшується з ростом різниці іонних радіусів катіонів РЗЕ і Ca^{2+} . При активації кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ рідкісноземельними іонами (Er^{3+} і Yb^{3+}) з різницею іонних радіусів $\sim 20\%$, отримані кристали характеризувалися великою кількістю центрів розсіювання, що суттєво обмежувало їх

використання в лазерній техніці. Згідно даним електронного зондового мікроаналізу, велика частина домішкових іонів була локалізована в дефектних областях.

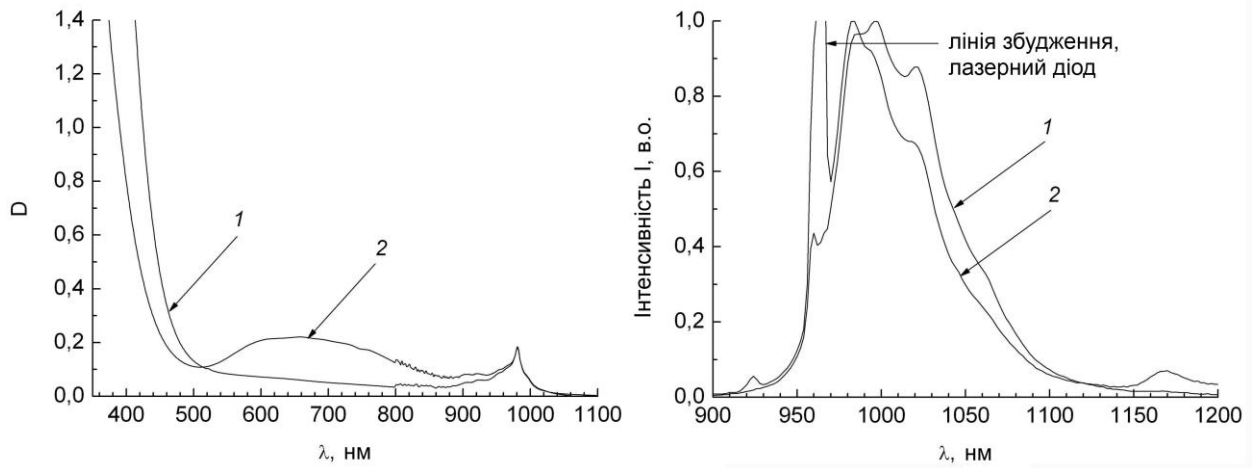


Рисунок 3.11 - Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б) кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ (15 ат.%) до (крива 1) і після (крива 2) відпалу.

Як видно з рис. 3.11, зразок кристала не демонструє високу оптичну прозорість, наявність неоднорідностей призводить до істотного розсіювання світла в кристалі. Так, після відпалу кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ протягом 12 годин при температурі 1000 °C прозорість кристала не покращилася. При цьому, край фундаментального поглинання змістився в короткохвильову область, з'явилася широка смуга наведеного поглинання при 650 нм, зменшилася напівширина піку люмінесценції і знизився час загасання люмінесценції іона Yb^{3+} з 490 мкс до 365 мкс. Спектри поглинання і люмінесценції кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ до і після відпалу представлені на рис. 3.11. Так, як вирощування кристала здійснювалося в інертному середовищі, можна було б припустити, що частина домішкових іонів ітербію має заряд «+2». Таким чином, відпал кристала в окислювальному середовищі мав би привести до збільшення концентрації іонів ітербію з зарядом «+3». А збільшення концентрації, в свою чергу, повинно привести до розширення спектра люмінесценції та зменшення часу загасання люмінесценції іонів Yb^{3+} в кристалі $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$. Як видно з рис. 3.11, відпал в повітряній

атмосфері привів до прямо протилежного результату. Очевидно, що в результаті відпалу відбулося не додаткове окислення іона активатора, а утворилися складні активаторні центри і/або центрів забарвлення.

3.6.2 Кристал $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$.

На відміну від кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, активованих Yb, якість кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) була значно краща. Вони не містили центрів розсіяння і були придатні для використання в лазерній техніці. Спектри поглинання в поляризованому світлі кристала $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ були зареєстровані на спектрофотометрі «Cary 5000». За результатами вимірювань спектрів поглинання були розраховані перерізи поглинання, які представлені на рис. 3.12.

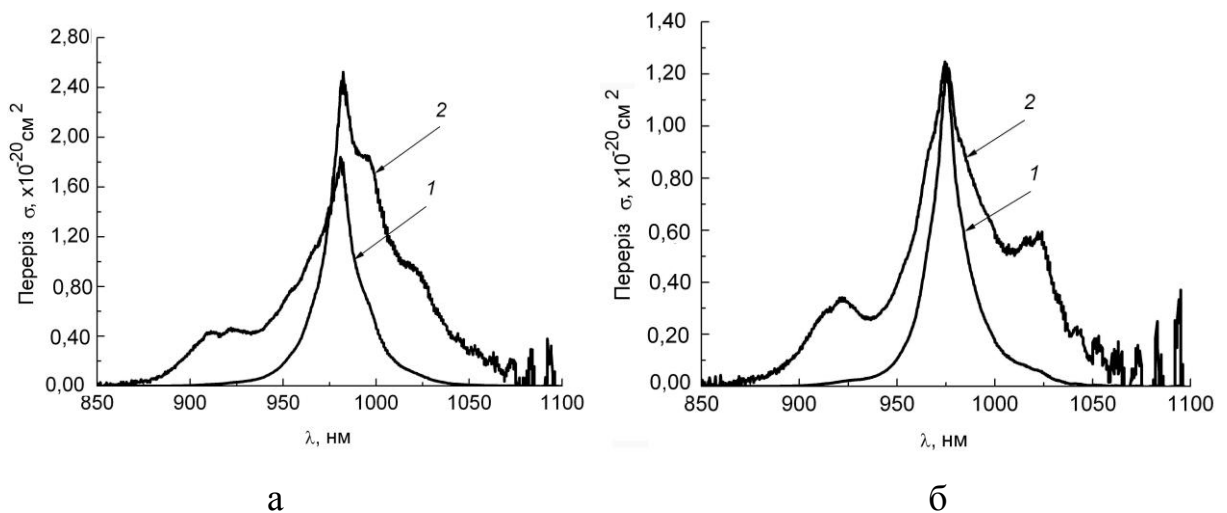


Рисунок 3.12 - Перерізи поглинання (крива 1) та стимульованого випромінювання (крива 2) кристала $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ для σ (а) і π (б) поляризації.

Іон ітербію має просту схему рівнів, яка складається з двох мультиплетів - $^2\text{F}_{7/2}$ та $^2\text{F}_{5/2}$. Кожен з мультиплетів складається з Штарківських підрівнів і, в силу того, що енергетична відстань між окремими підрівнями порівняна з величиною kT , розподіл електронів по підрівням визначається співвідношенням Больцмана. Все це призводить до

того, що випромінювання люмінесценції перепоглинається, що призводить до затягування процесу загасання люмінесценції. Для того, щоб позбутися цього явища була використана методика приготування суспензії мікропорошку в гліцерині [187]. Результати вимірювань представлені на рис. 3.13. Припускаючи, що квантовий вихід люмінесценції іонів ітербію близький до одиниці, час загасання люмінесценції іонів ітербію становить 425 мкс (рис. 3.13).

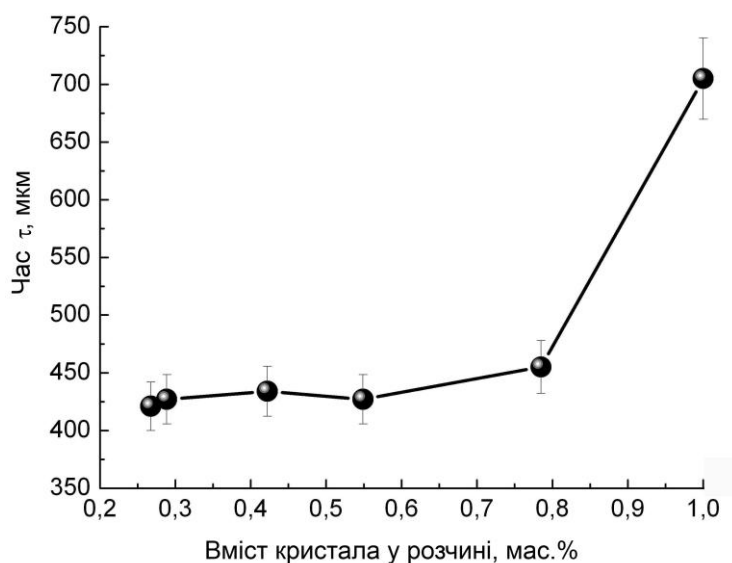


Рисунок 3.13 - Залежність часу загасання люмінесценції кристала $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ від вмісту кристалічного мікропорошку в суспензії.

З використанням інтегрального методу відповідності [190] були розраховані спектри перетину стимульованого випромінювання. За отриманими спектроскопічними характеристикам були розраховані криві посилення-поглинання для σ і π поляризації, представлені на рис.3.14 Розрахунки були проведені для типових умов заселеність верхнього мультиплету $\beta=N_2/N \sim 0,1-0,2$, де N_2 - заселеність мультиплету $^2F_{5/2}$, N - концентрація іонів ітербію. З результатів, представлених на рис. 3.14 можна оцінити тривалість спектрально-обмежених імпульсів, які можуть бути отримані в лазерах з режимом синхронізації мод на основі кристала

$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$. Ширина смуги посилення для σ поляризації складає близько 40 нм, що відповідає тривалості імпульсу менше 100 фс.

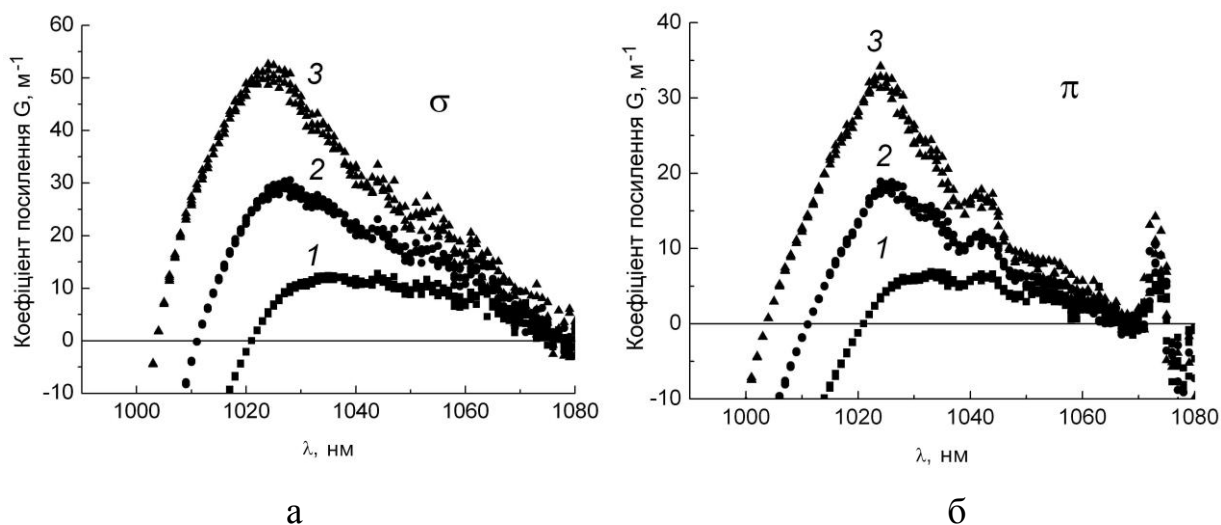


Рисунок 3.14 - Криві посилення-поглинання при різній заселеності верхнього мультиплету. 1 – $\beta = 0.1$, 2 – $\beta = 0.15$, 3 – $\beta = 0.2$, для σ (а) і π (б) поляризації.

3.6.3 Активаторні центри в кристалах.

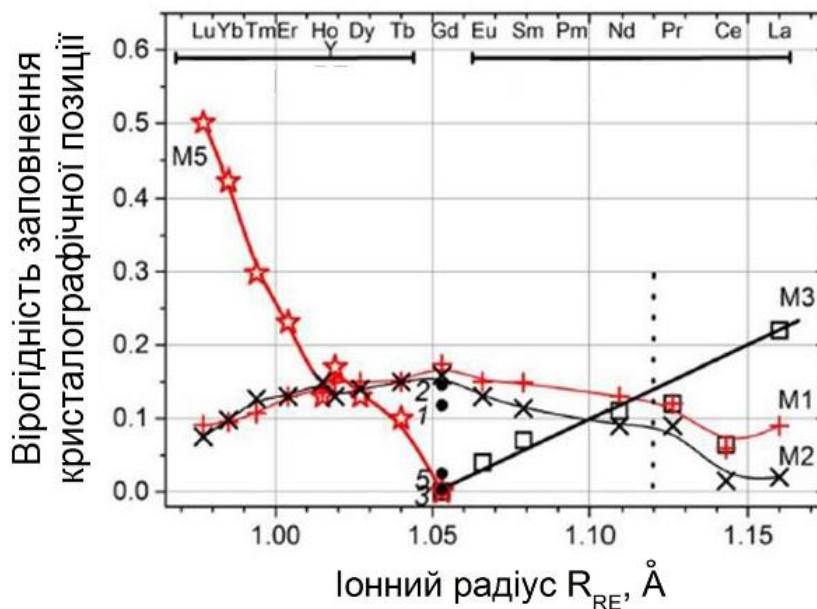


Рисунок 3.15 – Вірогідності заповнення кристалографічних позицій M1, M2, M3 і M5 розраховані для кристала $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ представлені з урахуванням даних [212-216] для інших сполук $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$: позиція M1 – «+», позиція M2 – «х», позиція M3 – «квадрат», позиція M5 – «зірка». Вертикальна пунктирна лінія відповідає іонному радіусу Ca^{2+} .

На рис. 3.15 представлені розраховані вірогідності заповнення кристалографічних позицій в кристалічній структурі «вітлокит» в залежності від іонного радіуса РЗЕ катіона. Як видно з рис. 3.15, Nd може розташовуватися в трьох кристалографічних позиціях M1, M2 та M3 з приблизно однаковою вірогідністю. Однак, як було показано вище, кінетика загасання люмінесценції Nd^{3+} в кристалах $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ є моноекспоненціальною при концентрації Nd до 4 мас.%. Це може свідчити про те, що в цьому концентраційному інтервалі не зважаючи на існування трьох кристалографічних позицій, в кристалі $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ формується один тип оптичних центрів, або характеристики оптичних центрів, які утворює Nd, практично не відрізняються при кімнатній температурі.

Таке ствердження також справедливе і для кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$. В кристалічній структурі «вітлокита» Yb може бути розподілений по трьом кристалографічним позиціям M1, M2 та M5 з різною вірогідністю. Однак, як і у випадку кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$, кінетика загасання люмінесценції моноекспоненціальна. Тобто, як і у випадку активації Nd, не зважаючи на існування трьох кристалографічних позицій, в кристалах $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ формується один тип оптичних центрів, або характеристики оптичних центрів, які утворює Yb, практично не відрізняються при кімнатній температурі.

3.7 Теплофізичні характеристики подвійних ванадатів

Одним з основних параметрів, що характеризують активне лазерне середовище і визначають область застосування лазера, є коефіцієнт теплопровідності k . В рамках існуючої теорії [174] розрахунки коефіцієнту теплопровідності k для багатокомпонентного матеріалу представляють певні труднощі. Тому температурна залежність коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ була досліджена експериментально. Дослідження теплофізичних

характеристик було проведено на обладнанні Брянського державного університету ім. І.Г.Петровського (м.Брянськ, Росія).

3.7.1 Методики та обладнання для дослідження теплофізичних характеристик.

Для вивчення теплопровідності були виготовлені орієнтовані зразки, що представляють собою паралелепіеди з розмірами $6 \times 6 \times 20$ мм³. Довгі вісі паралелепіедів збігалися з напрямком вирощування монокристала - з віссю [001] (вісь с). Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ в інтервалі 50 - 300 К досліджувалася методом стаціонарного потоку. Апаратура і методика вимірювань описані в [175]. Для забезпечення плоскої форми ізотермічних поверхонь резистивний нагрівач кріпився на торцевій поверхні зразка. Похибка визначення величини коефіцієнта теплопровідності не перевищувала $\pm 6\%$. В температурному інтервалі 320-550 К коефіцієнт теплопровідності зразка $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ у вигляді таблетки діаметром 15 мм і товщиною 4,2 мм вимірювався динамічним методом на установці ІТл-400 з точністю не гірше $\pm 10\%$. Вимірювання теплоємності $C_p(T)$ кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ в інтервалі температур 77-300 К було проведено за допомогою калориметра фірми ТОВ «Термакс», де реалізовано класичний адіабатичний метод визначення теплоємності. Зразок мав масу 3 г. Похибка вимірювань $C_p(T)$ була в межах $\pm 0.5\%$.

3.7.2 Теплопровідність кристалів.

Температурні залежності $k(T)$ кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – La, Nd, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) представлені на рис. 3.16 і 3.17. Як видно із рис. 3.16 і 3.17, для всіх кристалів ванадатів, спостерігалася поведінка температурної залежності теплопровідності $k(T)$, яка характерна для аморфних середовищ - стекол, а не для монокристалічних матеріалів. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ є слабо зростаючими з явними ознаками початку в точці (0; 0). Температурна

залежність коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ для кристала $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ в інтервалі температур 300-700 К цілком відповідає низькотемпературним залежностям для інших кристалів. За абсолютною величиною отримані значення коефіцієнта теплопровідності також є типовими для стекл. В області кімнатної температури вони змінюються в вузьких межах - між $1,08 \pm 0,06$ Вт/(м К) і $1,19 \pm 0,07$ Вт/(м К).

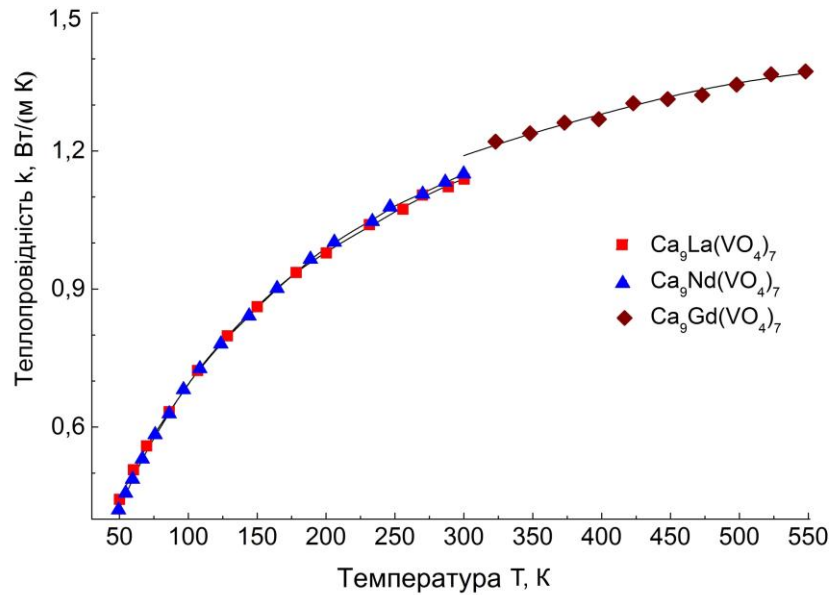


Рисунок 3.16 - Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності k вздовж вісі с кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – La, Nd, Gd).

Температурні залежності $k(T)$ можуть бути апроксимовані поліномом виду:

$$k(T) = AT^3 + BT^2 + CT + D \quad (3.3).$$

Значення коефіцієнтів A, B, C, D, для досліджених кристалів наведені в таблиці 3.8.

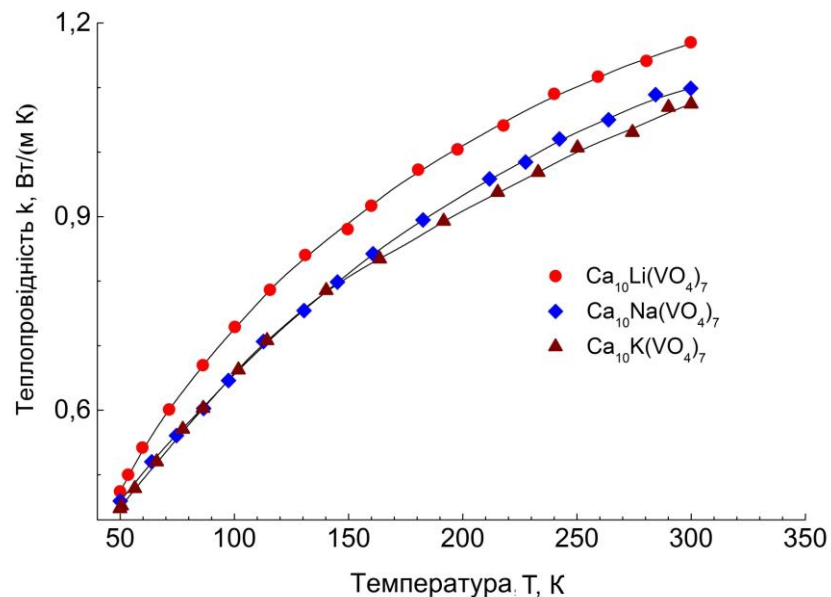


Рисунок 3.17 - Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності k вздовж вісі c кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

Таблиця.3.8 - Коефіцієнти A, B, C, D , для кристалів ортованадатів.

Кристалл	$A,$ $10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м К}^4)$	$B,$ $10^{-5} \text{ Вт}/(\text{м К}^3)$	$C,$ $10^{-3} \text{ Вт}/(\text{м К}^2)$	$D,$ $\text{Вт}/(\text{м К})$
$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$	3,024	-2,436	8,063	0,10
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	2,956	-2,441	8,249	0,08
$\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$	-0,2222	0,1476	0,7032	0,91
$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	2,641	-2,219	7,684	0,15
$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$	0,7738	-1,021	5,308	0,22
$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$	2,679	-2,043	6,802	0,15

Аналіз цих залежностей показує, що в досліджених кристалах ортованадатів в зазначеному температурному інтервалі реалізується кілька механізмів переносу тепла. Перехід до кристалів з більшою масою катіона і іншим іонним радіусом, як для ортованадатів з РЗЕ катіоном $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – La, Nd, Gd), так і для ортованадатів з лужним катіоном $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K), не робить істотного впливу на абсолютну величину і хід температурної залежності $k(T)$. Таким чином, зміна складу кристалів даного типу не робить істотного впливу на механізми переносу тепла.

Величини теплопровідності кристала $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ нижчі на 0,2-0,3 Вт/(м К) в температурному інтервалі 300-550 К були отримані в роботі [218]. Це може бути пов'язано з різною структурною досконалістю кристалів, яка залежить від домішок, умов синтезу сполук і вирощування монокристалів. Можливо, ця різниця також обумовлена впливом домішки Nd, концентрація якого становила $7,22 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в кристалі $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$.

Монотонне зростання експериментальних залежностей $k(T)$ при збільшенні температури можна інтерпретувати наступним чином. Відповідно до загальноприйнятих уявлень про фононний теплоперенос коефіцієнт теплопровідності можна представити у вигляді Дебаєвського вираження

$$k = C v / 3, \quad (3.4)$$

де C - теплоємність одиниці об'єму, v - середня швидкість поширення фононів (звуку), l - середня довжина їх вільного пробігу [177].

За умови інтенсивного фононного розсіювання на структурних дефектах величина l наближається до мінімального можливого значення і мало змінюється з температурою. Швидкість звуку слабо залежить від температури. Тому тривале при невисоких температурах зростання теплоємності визначає збільшення теплопровідності.

Оскільки теплопровідність кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$, які відрізняються, відповідно, наявністю вакантної і заповненої кристалографічної позиції $\text{M}(4)$, практично однакова, можна зробити висновок про відсутність прояви фононного розсіювання на вакансіях або його незначності на тлі інтенсивного фононного розсіювання на інших структурних неоднорідностях.

Однією з проблем, що виявляє істотний вплив на якість кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ є неоднорідність складу об'єму кристала, наявність включень в об'ємі кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd), збагачених РЗЕ. Лінійні розміри цих областей становлять кілька мкм, а їх концентрація збільшується в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Gd}$. Неоднорідність складу об'єму кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K) не встановлена, проте елементний аналіз показав, що концентрація лужних металів в них менше стехіометричної концентрації. З іншого боку, оскільки теплопровідність кристала безпосередньо пов'язана з теплоємністю і пружними характеристиками, можна зробити висновок про їх практичну ідентичність для дослідженого ряду кристалів.

3.7.3 Термодинамічні характеристики кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$.

Результати вимірювань молярної теплоємності C_p (T) кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ представлені графічно на рис. 3.18.

Видно, що ніяких явних температурних аномалій, які могли б свідчити про фазові переходи в даному інтервалі температур, на кривій $C_p(T)$ не спостерігається. Теплоємність в дослідженому температурному інтервалі монотонно зростає від 295,0 Дж/(моль К) (T = 80 К) до 897,7 Дж/(моль К) (T = 300 К).

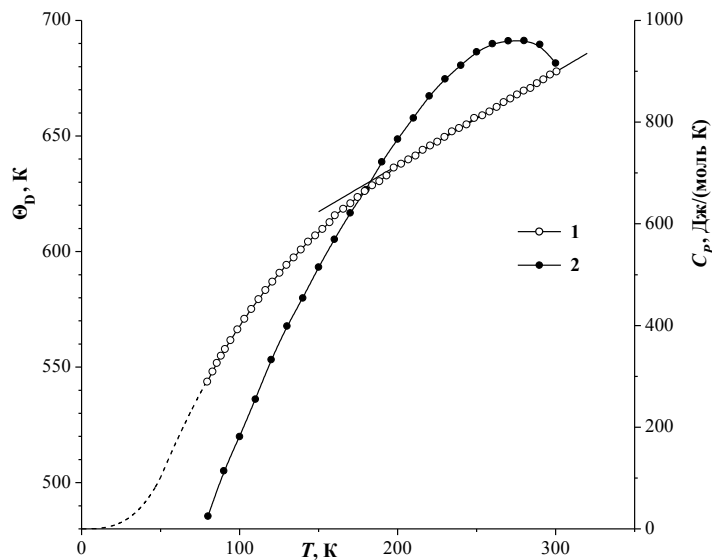


Рисунок 3.18 - Температурна залежність молярної теплоємності (1) і характеристичної температури Дебая (2) кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$.

Для апроксимації експериментальної залежності $C_p(T)$ був використаний поліном виду:

$$C_p(T) = -8,4199 \times 10^{-8} T^4 + 1,0372 \times 10^{-4} T^3 - 4,7539 T^2 + 11,401 T - 362,53$$

Дж/(моль К) (3.5)

Необхідно відзначити відсутність звичайного для теплоємності уповільнення зростання при підвищенні температури до кімнатної. В широкому температурному інтервалі 200-300 К експериментальні точки з високою точністю інтерполюються за допомогою лінійної залежності $C_p(T)$, представленої на рис. 3.18.

Інакше це можна інтерпретувати як підвищене зростання теплоємності. Подібне зростання гіпотетично може бути пов'язано з проявом дворівневих атомних систем, які термічно активуються. Можливість існування таких систем корелює з суперіонною провідністю, яка в разі вітлокітоподібних ванадатів є значною [228, 229].

У зв'язку з цим представляє інтерес температурна залежність характеристичної Дебаєвської температури $\Theta_D(T)$, отриманої нами порівнянням результатів теплоємності з Дебаєвськими значеннями $C_V(\Theta/T)$ [230]. Розрахунок проведено в припущенні про незначну відмінність ізобарної C_P і ізохорної C_V теплоємностей.

Видно (рис. 3.18), що варіації значень Θ_D в дослідженому температурному інтервалі складають величину ~ 200 К. Це характеризує істотну відмінність поведінки теплоємності даного кристала від дебаєвського, що, характерно для багатьох сполук. Можна відзначити також зміну зростання $\Theta_D(T)$ на незначне зниження при наближенні температури до кімнатної. Очевидно, що ця особливість пов'язана із зазначеною вище відсутністю уповільнення зростання експериментальної теплоємності $C_P(T)$.

На рис. 3.19 наведені криві температурних залежностей абсолютних значень ентропії і ентальпії, розрахованих згідно формулам:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT \quad (3.6)$$

$$H(T) = \int_0^T C_P dT. \quad (3.7)$$

Для розрахунків була використана екстраполяція експериментальної залежності C_P в область низьких температур до $T = 50$ К за наведеним поліномом, а потім в точку $(0; 0)$ згідно із законом

$$C_P \sim T^3. \quad (3.8)$$

Екстрапольована ділянка залежності C_P зображена на рис. 3.18 у вигляді пунктирної кривої.

Отримані дані про теплопровідність і теплоємність в $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ дозволяють за допомогою наведеного Дебаєвського вираження розрахувати

температурну залежність середньої довжини вільного пробігу фононів в цьому кристалі. Як середня швидкість поширення фононів (звуку) в умовах відсутності відомостей про пружні характеристики дослідженої нами родини ванадатів була прийнята величина 3 км/с. Як видно з рис. 3.20, отримана залежність $l(T)$ монотонно падає з ростом температури. За абсолютною величиною значення l становлять кілька ангстрем. Така поведінка величини $l(T)$, яка є параметром, що визначається структурними особливостями матеріалу, більш характерна для стекел. Для кристалів, що мають кристалічну решітку високої або середньої симетрії, а також які не містять велику кількість структурних дефектів, зміни величини l в інтервалі температур 50-300 К становлять кілька порядків [231].

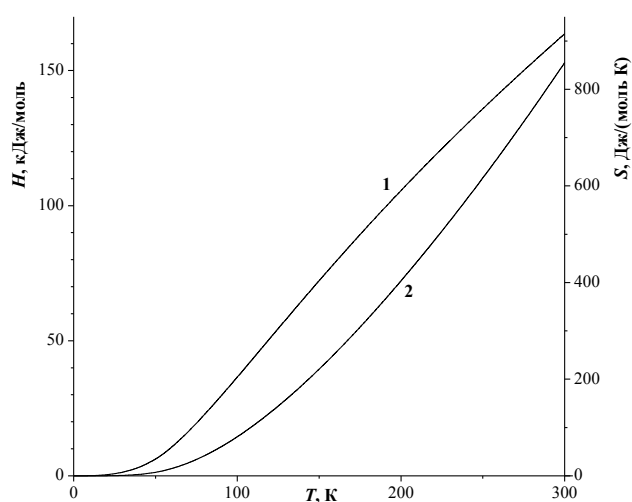


Рисунок 3.19 – Температурна залежність ентропії H (крива 1) і ентальпії S (крива 2) кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$.

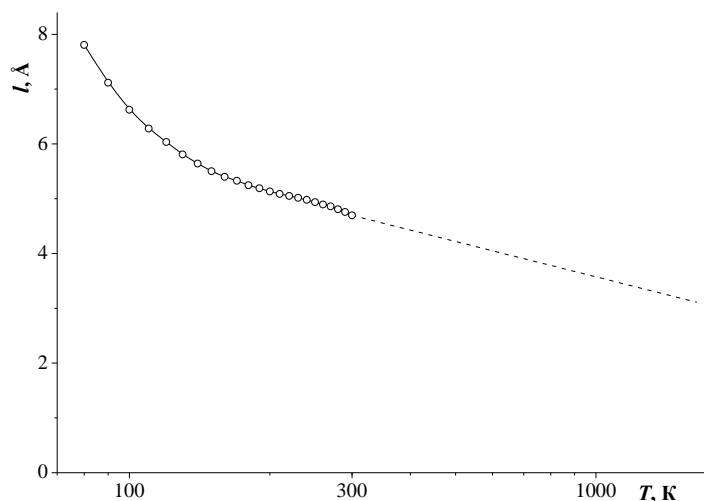


Рисунок 3.20 - Температурна залежність середньої довжини вільного пробігу фоновів вздовж вісі с кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$.

Слід також зазначити, що отриманий графік залежності $l(T)$ задовільно екстраполюється (пунктир на рис. 3.20) в область $T = 1673$ К, близьку до температури плавлення, в точку зі значенням $l = 3,1$ Å. Ця величина отримана нами, з урахуванням параметрів елементарної комірки, як середня міжвузельна відстань в кристалі $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$. Середня довжина вільного пробігу фоновів, очевидно, не може приймати менші значення.

Невелике «плато» розрахованої кривої $l(T)$ в області 200-300 К, очевидно, пов'язано з лінійною ділянкою експериментальної залежності C_p .

Таким чином для кристалів ортованадатів, що відносяться до одного структурного типу «вітлокит» і розрізняються наявністю вакантної і заповненої кристалографічної позиції, експериментальні дані про теплопровідність розрізняються незначно. За абсолютною величиною і характером температурної залежності теплопровідність монокристалів подвійних ортованадатів близька до теплопровідності стекел. Заміна як РЗЕ, так і лужного катіону не впливає на температурну залежність теплопровідності кристалів і незначно змінює її абсолютну величину. У цьому полягає одна з відмінностей подвійних ванадатів зі структурним типом «вітлокит» від добре відомих лазерних кристалів REVO_4 (RE - Y, Gd) зі

структурою «циркону», які демонструють високі значення теплопровідності і використовуються в лазерах великої потужності [232].

3.8 Властивості кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$

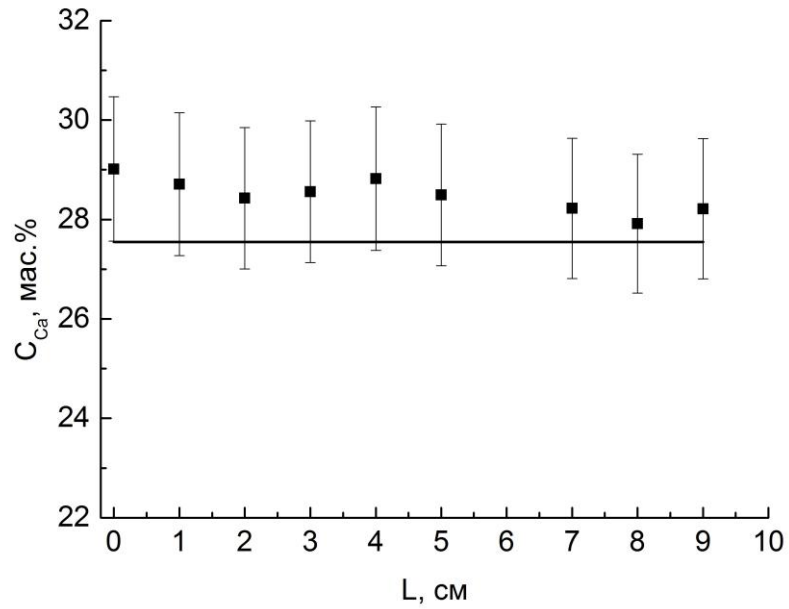
Великий інтерес для мікрочіпових лазерів і інтегрованої оптики представляють кристали до складу яких входить неодим, який не є домішкою, а є елементом основи кристалічної матриці [233, 234]. Такі матеріали можуть накопичувати значну кількість енергії на одиницю об'єму і являються перспективними активними середовищами лазерів, які працюють в режимі модульованої добротності. Але головний недолік таких матеріалів є зниження часу життя рівня $^4\text{F}_{3/2}$ іону Nd^{3+} внаслідок концентраційного гасіння люмінесценції. Тому в цьому розділі представлені результати досліджень спектрально-кінетичних властивостей самоактивованого ванадату $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$, кристали якого були вирощені вперше.

3.8.1 Хімічний склад

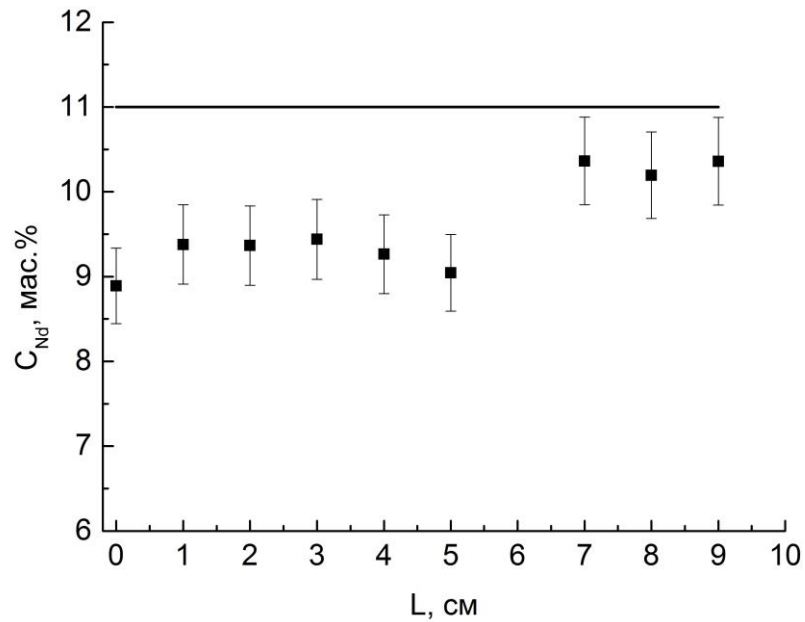
Як і в інших кристалах подвійних ванадатів, кристали $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ містили нерівномірно розподілені в об'ємі області, які розсіювали світло. Тому елементний склад був досліджений вздовж кристалу. Аналіз складу було проведено методом електронного зондового мікроаналізу (растровий електронний мікроскоп «JEOL – 820» обладнаний мікроаналізатором LINK 10000). Точність елементного аналізу становила $\pm 5\%$.

Аналіз елементного складу кристалів показав, що для кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ вміст кальцію та ванадію співпадає зі стехіометричними концентраціями з точністю до похибки вимірювання. Причому концентрації кальцію та ванадію практично не змінюються по довжині кристала. В той же час, спостерігається дефіцит неодиму. Максимальної величини 20% дефіцит досягає в верхній частині кристала, а в нижній частині концентрація неодиму наближається до стехіометричної. Крім цього, розподіл неодиму вздовж кристала був нерівномірний.

Для дослідження оптичних властивостей були виготовлені зразки з нижньої частини кристала. Хімічний склад нижньої частини кристала був максимально наближений до стехіометричного і для цієї частини кристала не спостерігали значної концентрації центрів розсіювання.



а



б

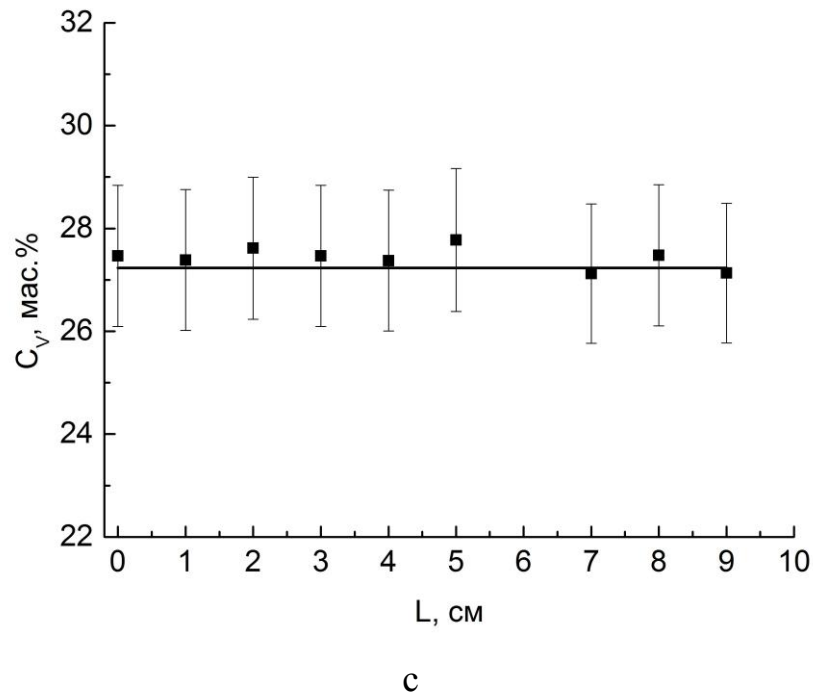


Рисунок 3.21 - Розподіл елементів вздовж кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$:
а - Ca, б - Nd та в - V.

3.8.2 Спектрально-кінетичні характеристики.

Спектри перерізу поглинання кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ для π і σ -поляризації в спектральній області 350-950 нм представлені на рис. 3.22. Інтерпретація ліній в спектрах поглинання була проведена на основі [235]. В спектрах поглинання не спостерігалася суттєва залежність від поляризації випромінювання. У порівнянні зі структурованими та вузькими лініями неодиму в кристалі YVO_4 [236], лінії були суттєво поширені.

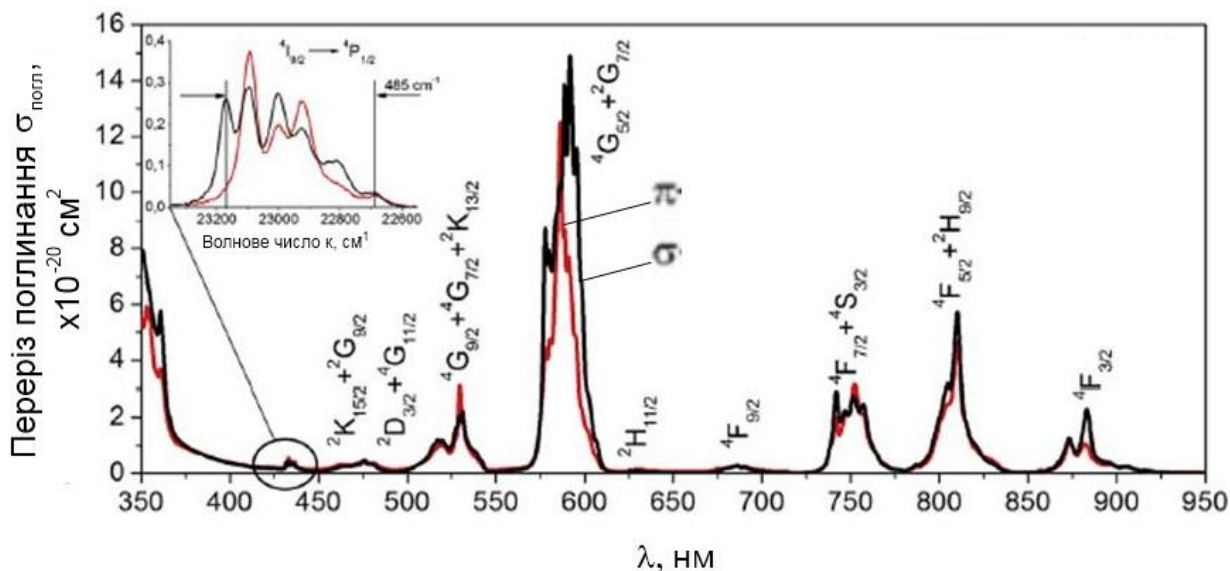


Рисунок 3.22 - Перерізи поглинання кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ для π і σ -поляризації.

Перерізи стимульованої емісії були розраховані методом інтегральної взаємності, який не чутливий до ефектів перепоглинання [190] і представлені на рис. 3.23. Параметри перерізів представлені в таблиці 3.9. Слід зазначити, що перехід ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, який найбільш часто використовується для отримання лазерної генерації в кристалах, має максимальні перерізи стимульованої емісії $6,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ і $3,5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ для σ і π поляризації, відповідно.

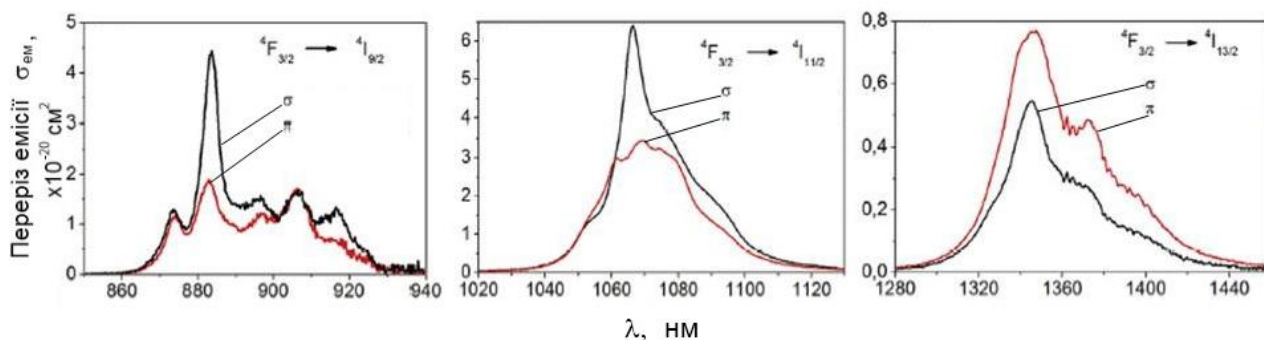


Рисунок 3.23 - Спектри перерізів стимульованої емісії кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ переходів ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9,11,13/2}$ для π і σ -поляризації.

Таблиця 3.9 – Параметри перерізів стимульованої емісії кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

Перехід	λ_{peak} , нм	σ_{peak} , 10^{-20} см ²	FWHM, нм
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	884	4,5 (σ); 1,9 (π)	42 (σ); 41 (π)
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1067	6,5 (σ); 3,5 (π)	18 (σ); 30 (π)
${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1348	0,54 (σ); 0,77 (π)	41 (σ); 50 (π)

Кінетика затухання люмінесценції була досліджена для переходу ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$. Крива затухання люмінесценції має не експоненціальний вид, що обумовлено процесами переносу енергії між іонами неодиму (рис. 3.24). Радіаційне час затухання $\tau_{\text{meas}}=22$ мс був оцінений згідно формули

$$\tau_{\text{meas}} = \frac{\int t(\lambda)d\lambda}{\int I(\lambda)d\lambda}. \quad (3.9)$$

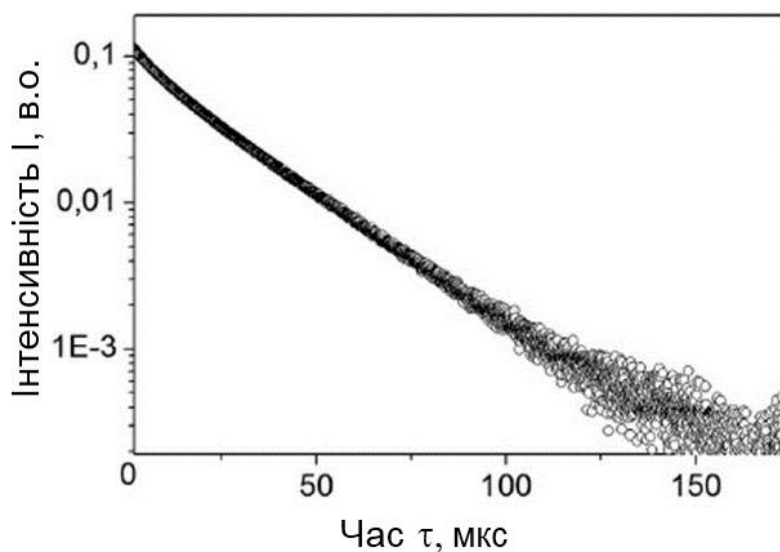


Рисунок 3.24 – Крива загасання люмінесценції кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

Розрахований час $\tau_{\text{rad}}=137$ мс і отриманий експериментально τ_{meas} дали можливість оцінити квантовий вихід QY, який склав 16%. В таблиці 3.10 приведені порівняльні характеристики самоактивованих кристалів.

Таблиця 3.10 – Порівняльні характеристики самоактивованих кристалів.

Кристал	$C_{Nd}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$\tau_{rad}, \text{ мс}$	$\tau_{meas}, \text{ мс}$	QY, %	Джерело
$\text{Na}_5\text{Nd}(\text{WO}_4)_2$	26	220	80	36	[237]
$\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_2$	23	215	70	33	[238]
$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$	39	300	110	37	[239]
$\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$	41	275	10	36	[240]
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$	14	137	22	16	-

3.8.2 Комбінаційне розсіювання в кристалах подвійних ванадатів

Дослідження КР в кристалах ванадатів було проведено з використанням обладнання Інституту фізики ім. Б.І.Степанова НАН Білорусі (м.Мінськ, Білорусь).

3.8.2.1 Комбінаційне розсіювання в кристалі $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

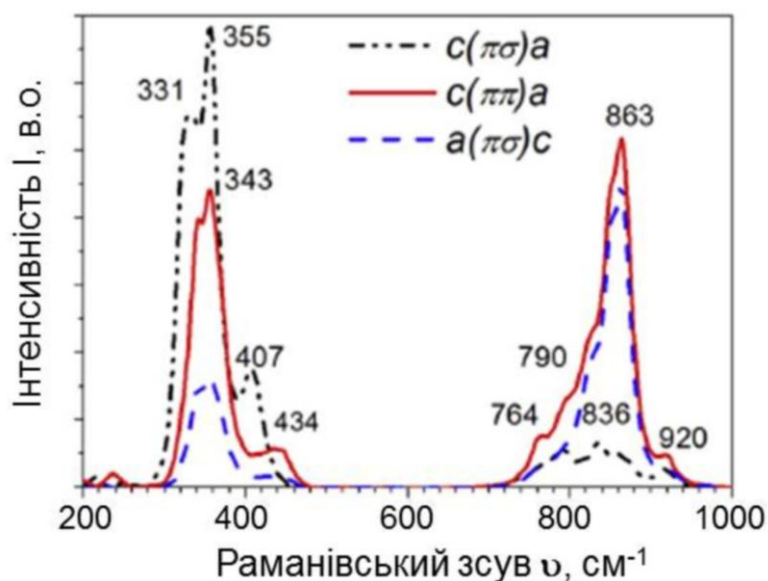


Рисунок 3.25 – Поляризовані спектри комбінаційного розсіювання кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

Поляризовані спектри комбінаційного розсіювання представлені на рис. 3.25. Спектри складаються з двох груп піків розташованих в областях $750\text{-}950$ і $200\text{-}450 \text{ см}^{-1}$. Спектри КР кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ подібні до спектрів кристала $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [241]. Розподіл інтенсивностей піків в спектрах КР

суттєво залежить від орієтації зразка і поляризації випромінювання. Найбільш інтенсивні лінії в спектрах КР розміщені областях 357 см^{-1} ($c(\pi\sigma)a$ конфігурація) і 865 см^{-1} ($a(\pi\sigma)c$ конфігурація). Два піки з приблизно однаковими інтенсивностями знаходяться в областях 356 см^{-1} і 865 см^{-1} ($c(\pi\pi)a$ конфігурація). Для розділення на індивідуальні Стоксові моди була проведена деконволюція спектрів КР з використанням функції Гауса. Функція Гауса була вибрана із-за того, що нееквівалентні атоми кисню знаходяться в тетраедрах з різною координацією і це призводить до перекриття індивідуальних Стоксових мод і неоднорідному уширенню ліній в спектрах КР при кімнатній температурі. Раманівський зсув ν і відповідна напівширина $\Delta\nu$ піків були зареєстровані для 34 коливальних мод в поляризованих спектрах КР для трьох конфігурацій (таблиця 3.11).

Таблиця 3.11 – Характеристики ліній КР кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

Конфігурація						Коливальна мода
$c(\pi\sigma)a$		$a(\pi\sigma)c$		$c(\pi\pi)a$		
$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu$	
920vw	21	920w	21	919w	24	$\nu(A_1)$
897vw	21	898w	25	896w	19	$V - O - \dots Nd$
		881m	17	879m	18	
863w	32	865vs	18	865s	18	$\nu(A_1)$
		850s	17	850w	19	$\nu(B_2)$
835w	22					
		833s	34	828s	30	
817vw	21					
		795w	35	796m	33	
790w	32					
760w	23	761w	26	763w	30	
738vw	18					

				454	20	$\delta(B_2)$
		447w	20			
				441w	22	
433w	19	434vw	14			
		424w	12			
				418w	37	
		412w	14			
409m	28					
		394w	17			Інші коливання решітки
				387w	25	
		379w	15			
		369m	14	371s	18	
357vs	19	356m	17	356vs	17	$\delta(E)$
		347w	12			
338vs	19	339m	17	340vs	18	
333w	19					
323vs	19	324w	13	325m	16	
		311vw	9	313w	13	R(E)
304w						TCa^{2+}
252vw	18					R(E)
				236vw	21	
213vw	18					TCa^{2+}

Класифікація піків в спектрах КР: vs – велика інтенсивність, m – середня інтенсивність, w – слаба інтенсивність, vw – дуже слаба інтенсивність.

Піки в спектрі КР розташовані в області 200-450 cm^{-1} можна приписати «скручувальним» модам ланцюга O–V–O, а також коливанням катіонів Ca^{2+} . Ці коливання перпендикулярні вісі c і відповідають стоксовим модам при 294 і 220 cm^{-1} кристала $Ca_3(VO_4)_2$ [241]. В нашому випадку це стосується ліній 304 і 213 cm^{-1} . Піки КР у високочастотній області приписуються 750-950 cm^{-1}

V-O «розтягувальним» модам. Але піки в області 880-910 cm^{-1} є результатом коливань неодимового ланцюга. Детальна інформація про положення та напівширину всіх піків, які спостерігали в спектрах КР кристала, а також ідентифікація коливальних мод, що обумовлює ці піки, представлена в таблиці 3.11.

3.8.2.2 Залежність комбінаційного розсіювання в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Nd, Gd) від тиску.

Дослідження КР від зовнішнього тиску в кристалах ванадатів було проведено на обладнанні Інституту фізики ПАН (м.Варшава, Польща). Для отримання додаткової інформації про коливальні моди та можливий вплив на властивості кристала були досліджені неполяризовані спектри комбінаційного розсіювання кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Nd, Gd) (рис. 3.26) в залежності від зовнішнього тиску.

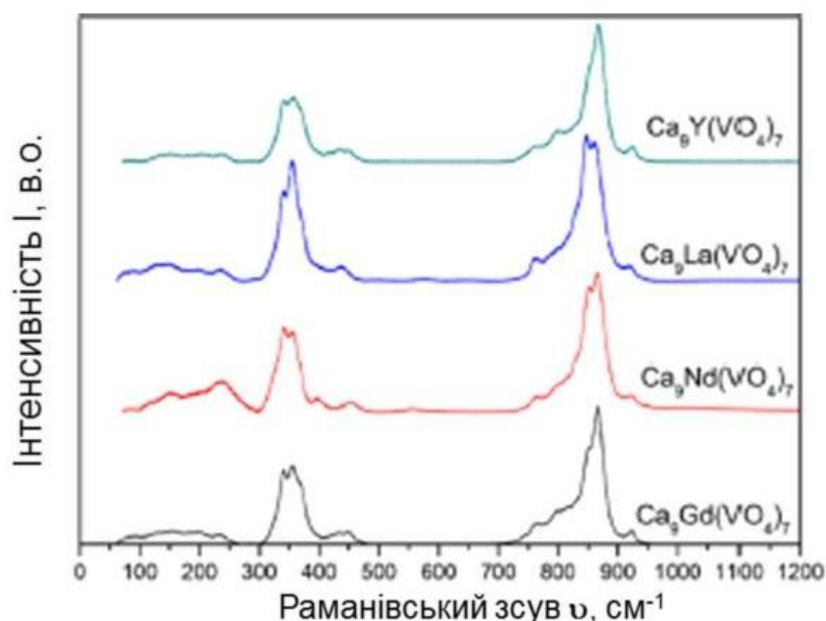


Рисунок 3.26 - Неполяризовані спектри комбінаційного розсіювання в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Nd, Gd)

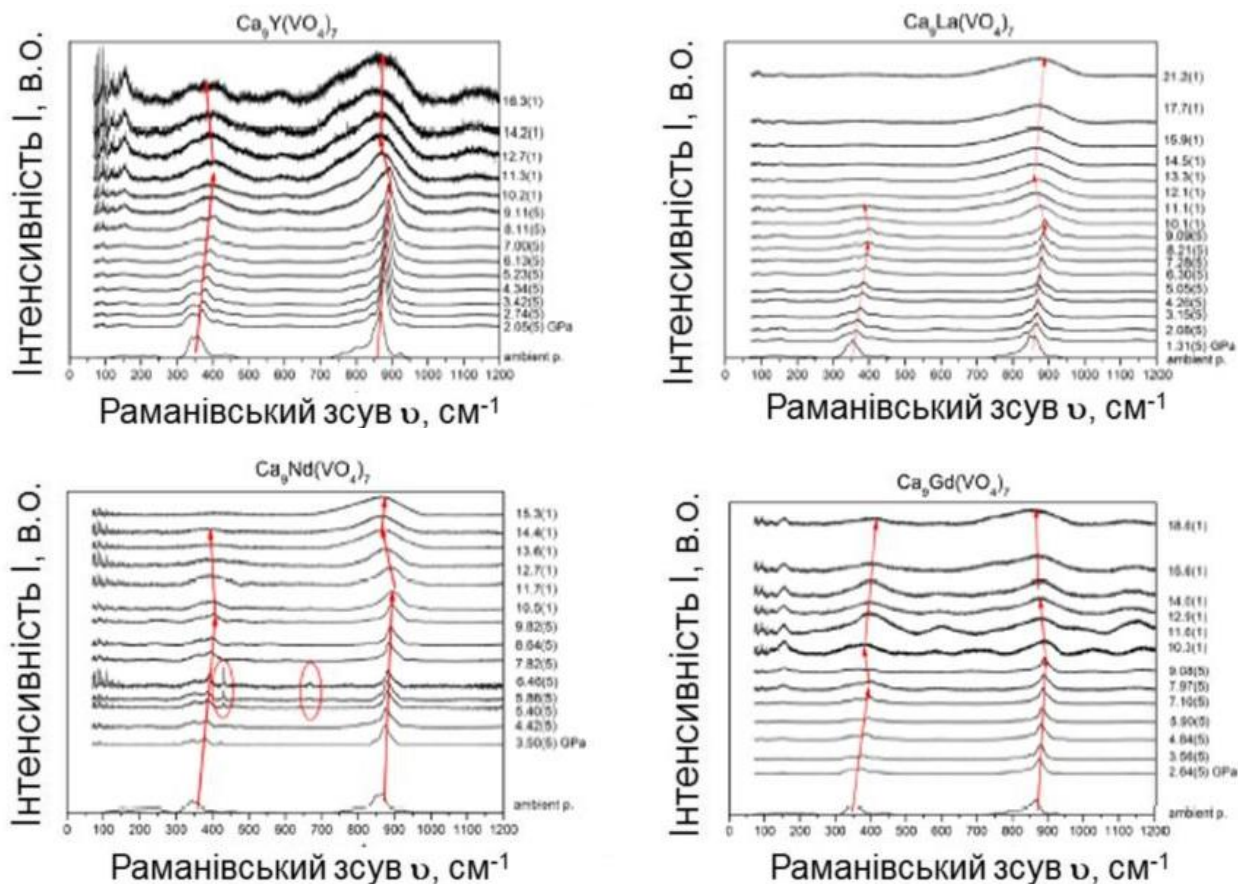


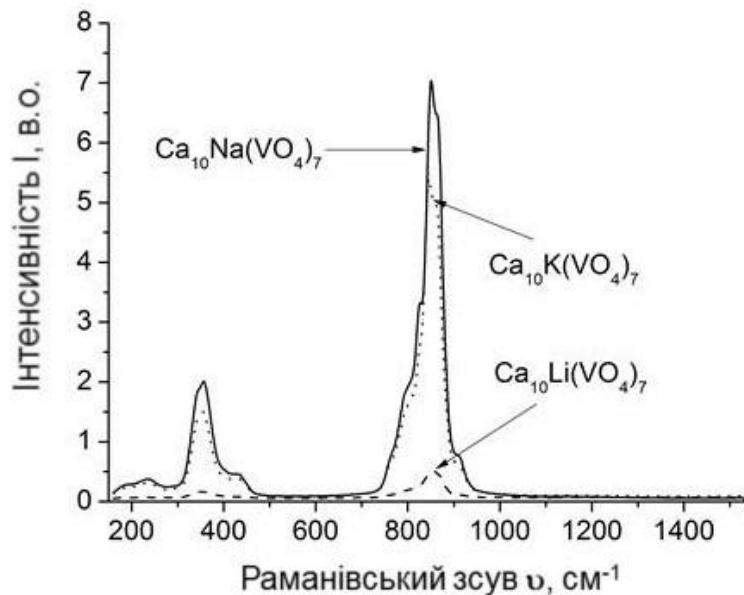
Рисунок 3.27 - Залежність спектрів комбінаційного розсіювання кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Nd, Gd) від зовнішнього тиску.

Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Nd, Gd) від зовнішнього тиску (рис. 3.26 і 3.27) показує, що для всіх кристалів спостерігається «розмитий» фазовий перехід кристалічна фаза \rightarrow аморфна фаза. Початок переходу відбувається при величинах зовнішнього тиску ~ 9 - 10 ГПа. В результаті переходу піки комбінаційного розсіювання поширюються і зміщуються в низькоенергетичну частину спектру. Спостерігаємий фазовий перехід є повністю зворотнім. Дані КР корелюють з даними рентгенівської дифракції, коли при підвищенні зовнішнього тиску відбувається поширення рефлексів і при подальшому збільшенні – їх зникнення. При декомпресії кристалів структура відновлюється, гістерезис складає не менше 3 ГПа. Така поведінка кристалічної структури відома та спостерігалася для інших кристалів, в тому числі і із родини «вітлокітів» [241].

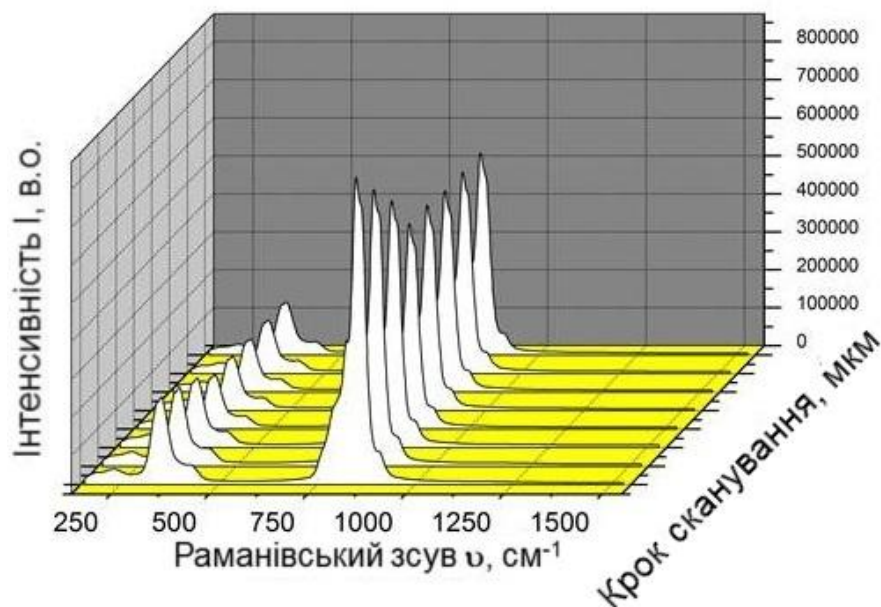
3.9 Комбінаційне розсіювання в кристалах $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$)

Оскільки в ортованадаті $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ було отримано вимушене комбінаційне розсіювання (ВКР) пікосекундних імпульсів [242], то можна очікувати, що ізоструктурні $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ кристали $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) з розупорядкованою структурою теж мають оптичну нелінійність третього порядку χ^3 . Тоді кристали $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) можуть представляти інтерес для застосування в ВКР-перетворювачах випромінювання з піко- і фемтосекундною тривалістю імпульсів.

Неполяризовані спектри КР для трьох досліджених кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) наведені на рис. 3.28а. Як видно з рис. 3.28а, спектри КР кристалів практично не змінюються за формою, і для різних атомів лужних металів (Li, Na , або K) відрізняються інтенсивністю. Найбільш інтенсивні піки демонструє кристал $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$, а для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ інтенсивності відповідних піків в своїх максимумах менше приблизно в 1,3-1,4 рази. Спектри КР кристала $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ характеризуються двома широкими смугами коливань в областях $150 - 500$ і $700 - 950 \text{ cm}^{-1}$, також як і спектри КР ізоструктурного кристала $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [243]. Ширини низькочастотної полоси 39 cm^{-1} ($\text{M} = \text{Li}$), 37 cm^{-1} ($\text{M} = \text{K}$) і 50 cm^{-1} ($\text{M} = \text{Na}$), тоді як ширини високочастотної полоси - 49 cm^{-1} ($\text{M} = \text{Li}$), 47 cm^{-1} ($\text{M} = \text{K}$) і 42 cm^{-1} ($\text{M} = \text{Na}$). На підставі аналізу симетрії кристала $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ в [243] було передбачено наявність 44А і 90Е оптично активних мод, які можуть проявлятися в КР і інфрачервоних (ІК) спектрах. Серед них щонайменше 12 внутрішніх і 18 зовнішніх коливань аніону $(\text{VO}_4)^{3-}$ і зміщення катіона Ca^{2+} одночасно є КР та ІЧ активними [244]. Лінії КР в області $750 - 950 \text{ cm}^{-1}$ приписують коливальній моді розтягування зв'язку V-O [244]. Лінії в області $150 - 500 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до зовнішніх коливань, які є комбінацією мод вигину зв'язків O-V-O з обертальної і поступальної модами аніону $(\text{VO}_4)^{3-}$, а також відповідають зміщенню катіона Ca^{2+} .



а



б

Рисунок 3.28 – Спектри комбінаційного розсіяння: а - неполяризовані спектри КР кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$; б - при скануванні поверхні кристала $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ лазерним променем 441,6 нм.

Спектри КР, виміряні при скануванні поверхні кристала $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ з кроком 0,5 мм, показані на рис. 3.28б. Аналогічні спектри зареєстровані також для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$, але тут не наводяться, оскільки за формою вони багато в чому подібні до спектрів $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$. У досліджених зразках спостерігається характерне збільшення інтенсивності

спектра КР для ділянок зразків, близьких до бокових граней, що може бути пов'язано з напругами, що виникають при механічній обробці кристалів. Поблизу граней інтенсивності піків зростають майже в півтора рази у кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ (див. рис. 3.29б) і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$, а у кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ в два рази, але форма спектрів КР практично не змінюється. При зміні орієнтації кристалів щодо поляризації збуджуючого випромінювання форма неполяризованих спектрів КР не змінювалася.

Отримані спектри були розкладені на лінії, використовуючи розподіл Лоренца, Гаусса та Фойгта. Розрахунки показали, що розкладання на лінії Гаусса найменше адекватні експериментальним результатам. Розкладання спектра на лінії Лоренца дає досить хороші оцінки параметрів спектрів (інтенсивності, частоти ліній в максимумі, розширення ліній). Розкладання ж спектрів на лінії Фойгта найкраще узгоджується з експериментальними даними.

Розподіл Фойгта, як відомо, наприклад, [241, 245], являє собою інтегральну згортку розподілів Лоренца $L_L(\omega)$ і Гаусса $L_G(\omega)$:

$$L_{V,i}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} L_{L,i}(\omega' - \omega) L_{G,i}(\omega') d\omega', \quad (3.10)$$

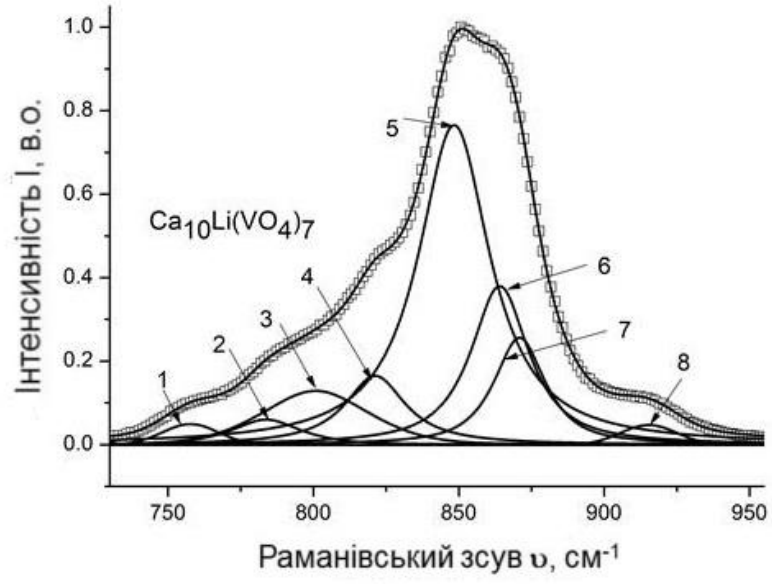
$$L_{L,i}(\omega) = \frac{\gamma_{L,i}}{\pi \left(\gamma_{L,i}^2 + (\omega - \omega_{0,i})^2 \right)}, \quad (3.11)$$

$$L_{G,i}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{G,i}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{0,i})^2}{2\sigma_{G,i}^2}\right), \quad (3.12)$$

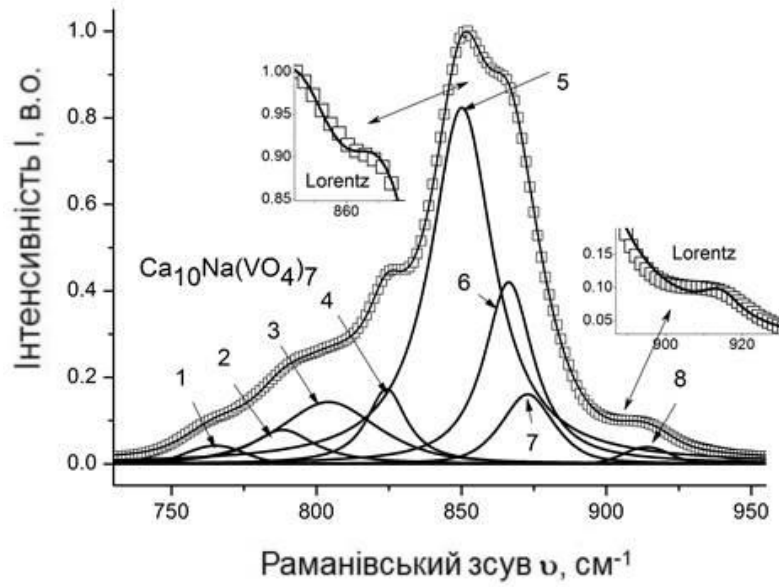
де $\omega_{0,i}$ - частота в максимумі i -ої лінії, $\gamma_{L,i}$ і $\sigma_{G,i}$ - лоренцевські та гаусови параметри уширення i -ої лінії, відповідно. Розкладання на лінії

$$L_V(\omega) = \sum_i a_i L_{V,i}(\omega), \quad (3.13)$$

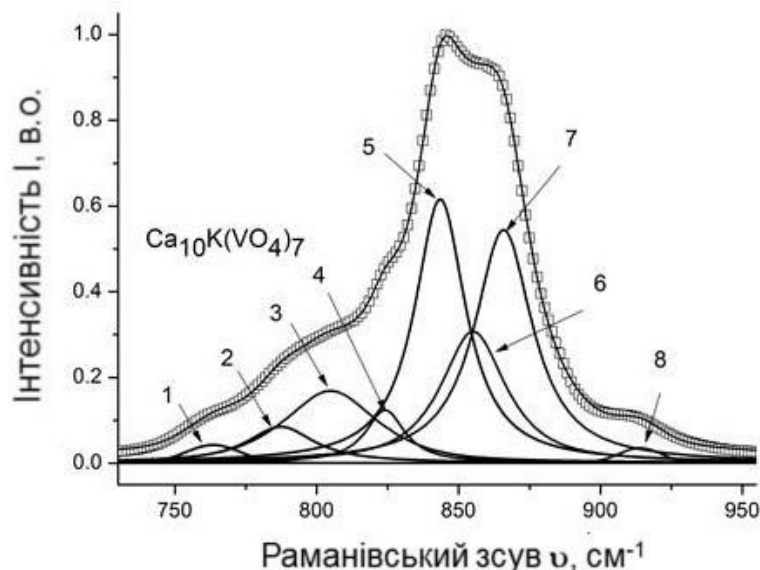
виконано для всіх спектрів, отриманих при скануванні пучка накачування по поверхні кристалів (9 спектрів кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ 7 і 8 спектрів кожного з кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$). У вираженні (4) a_i - амплітуда i -ої лінії в КР спектрі.



а



б



В

Рисунок 3.29 – Спектри комбінаційного розсіювання кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ (а), $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ (б) и $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$ (в) в частотному інтервалі $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ та їх розкладання на лінії Фойгта. Лінії – результат моделювання, крапки – експериментальні дані, цифри – гаусові піки.

На рис. 3.29 представлено розкладання спектрів КР кристалів на лінії Фойгта в частотній області $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, нормовані на максимальну інтенсивність інтегральної смуги. Спектри зареєстровані в центральній області поверхні при зсуві пучка накачування на відстань $\sim 2\text{ mm}$ від початку сканування по поверхні. Отримано, що для кожного кристала в спектрі виділяється 8 ліній (частот коливань). Розрахунки показують, що розкладання на 7 або 9 ліній в частотній смузі $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ не узгоджуються з експериментальними даними.

Таблиця 3.12 – Усереднені параметри розкладання спектра кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ на лінії Фойгта в частотному інтервалі 700-1000 cm^{-1} .

№ лінії	$\text{Z}_{\text{суб}} \nu, \text{cm}^{-1}$	γ_L, cm^{-1}	σ_G, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	Амплітуда, в.о.
1	759,5±0,7	≈0	9,7	22,8	0,04
2	785,2±1,16	12,3	3,4	27,2	0,08
3	801,9±2,19	9,6	12,9	42,1	0,14
4	821,2±0,85	8,2	0,03	16,3	0,17
5	848,2±0,32	12,5	2,4	26,3	0,83
6	862,3±1,86	9,4	2,6	20,7	0,42
7	870,6±0,93	5,0	6,8	22,1	0,16
8	915,6±0,39	≈0	8,0	18,8	0,04

Таблиця 3.13 – Усереднені параметри розкладання спектра кристала $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ на лінії Фойгта в частотному інтервалі 700-1000 cm^{-1} .

№ лінії	$\text{Z}_{\text{суб}} \nu, \text{cm}^{-1}$	γ_L, cm^{-1}	σ_G, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	Амплітуда, в.о.
1	764,5±1,7	≈0	9,7	22,7	0,05
2	788,2±0,2	12,3	3,4	27,2	0,06
3	804,1±0,12	9,6	12,9	42,1	0,13
4	824,2±0,03	8,2	≈0	16,3	0,17
5	850,1±0,1	12,5	2,4	26,3	0,77
6	866,2±0,14	9,4	2,6	20,7	0,38
7	872,5±0,55	5,0	6,8	22,1	0,26
8	913,8±0,06	≈0	8,0	18,8	0,05

Таблиця 3.14 – Усереднені параметри розкладання спектра кристала $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$ на лінії Фойгта в частотному інтервалі $700\text{-}1000\text{ см}^{-1}$.

№ лінії	Зсув ν , см^{-1}	γ_L , см^{-1}	σ_G , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	Амплітуда, в.о.
1	$763,5 \pm 0,30$	≈ 0	9,53	22,4	0,04
2	$787,2 \pm 0,28$	13,7	2.1	28,3	0,08
3	$804,9 \pm 0,15$	11.6	10,7	39,7	0,17
4	$824,1 \pm 0,04$	8,2	≈ 0	16.5	0,12
5	$843,5 \pm 0,04$	10.3	1.9	21,7	0,61
6	$855,1 \pm 0,12$	11.3	5.22	28,3	0,31
7	$865,8 \pm 0,03$	11.8	2.22	24,8	0,54
8	$914,0 \pm 0,08$	≈ 0	7.5	17,7	0,03

Параметри ліній Фойгта, виділених в частотній області $700\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ спектрів, представлені в таблицях 3.12-3.14 для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$, відповідно. Всі величини усереднені по всім спектрам, отриманих на різних позиціях сканування по поверхні кристалів, за винятком спектрів поблизу бокових граней кристалів. Як видно з таблиць 3.12-3.14, Лоренцевські параметри γ_L розкладання по лініях Фойгта в основному перевищують гаусові параметри σ_G . Для всіх досліджених кристалів характерно, що в смузі $700\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ обидві крайні лінії (лінії 1 і 8) майже повністю Лоренцевські ($\sigma_G \approx 0$), а лінія 4 майже повністю гаусова ($\gamma_L \approx 0$). Найбільш інтенсивні лінії (~ 848 і $\sim 862\text{ см}^{-1}$ для $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$; ~ 850 і $\sim 866\text{ см}^{-1}$ для $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$; і ~ 844 і $\sim 866\text{ см}^{-1}$ для $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$) ближчі до Лоренцевських, ніж до гаусових, і в цих лініях Лоренцевські параметри γ_L приблизно в 5 разів перевищують гаусові параметри σ_G . Слід зазначити досить велику ширину ліній на напіввисоті ($\Delta\nu$) - від ~ 18 до $\sim 40\text{ см}^{-1}$. Найбільш інтенсивні лінії в спектрах мають ширину $21\text{-}25\text{ см}^{-1}$.

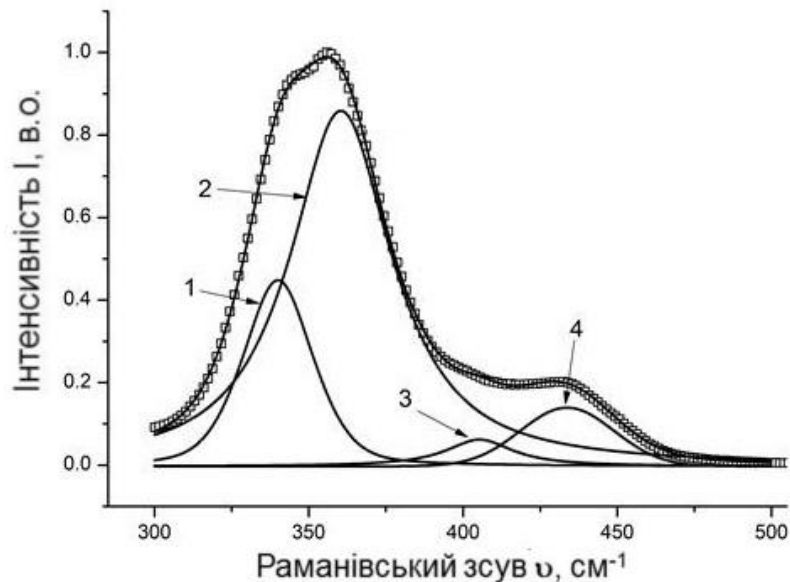


Рисунок 3.30 – Спектри комбінаційного розсіювання кристала $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ та його розкладання на лінії Фойгта (лінії 1 – 4) в частотному інтервалі 300-500 cm^{-1} . Лінії – моделювання, крапки – експериментальні дані.

На Рис. 3.30 представлено розкладання спектра КР кристала $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ на лінії Фойгта в інтервалі 300-500 cm^{-1} , нормовані на максимальну інтенсивність інтегральної смуги. Найкраща апроксимація виходить, якщо вважати, що спектр складається з чотирьох ліній з частотами 340,1; 360,5; 405,2 і 433,7 cm^{-1} . Ширина ліній на напіввисоті приймає значення від ~ 25 до ~ 40 cm^{-1} . Найінтенсивніша лінія (лінія 2 на рис. 3.31) є і найширшою (~ 39 cm^{-1}). Спектри двох інших кристалів за формою, частотам ліній і їх ширині близькі до спектру $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$.

Для порівняння в таблицях 3.11-3.13 наведені частоти коливань в монокристалі та полікристалі $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ з [242, 245], які близькі до деяких частот коливань в досліджуваних кристалах. Як видно, велика частина частот коливань в $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$ ближчі до частот коливань в полікристалічному $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Слід зазначити, що зразок кристала $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ був оптично неоднорідним за обсягом, що, мабуть, обумовлено неоднорідністю хімічного складу зразка та відхиленням від стехіометричного складу кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$. У той же час частоти коливань деяких з ліній $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ однаково близькі до частот коливань як

полікристалічного, так і монокристалічного $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Таким чином, в спектрах досліджуваних кристалів проявляються коливання, характерні для як полі-, так і монокристалічних фракцій.

Зіставлення частот коливань, виділених в низькочастотній області спектрів ($300 - 550 \text{ cm}^{-1}$), з частотами коливань кристала $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [242, 245] також показує, що і в цій області спектра в усіх досліджуваних зразках є коливання, характерні як для полі-, так і для монокристалічних фракцій.

Для всіх досліджених кристалів ширини ліній КР на напіввисоті приблизно в $8 \div 9$ разів перевищують ширини ліній КР в відомих кристалах ортованадатів. Наприклад, для монокристалів ортованадату ітрію YVO_4 відповідна ширина на напіввисоті лінії КР дорівнює 3 cm^{-1} [246], тоді як в полікристалічних ВКР-активних середовищах ширини ліній $>15 \text{ cm}^{-1}$ [247].

У той же час, велика напівширина ліній КР вказує на перспективність використання цих кристалів для ВКР-перетворення лазерного випромінювання з піко- і фемтосекундною тривалістю імпульсів.

Таким чином, вперше досліджені спектри комбінаційного розсіювання кристалів подвійних кальцієвих ортованадатів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) в інтервалі частотних зрушень $150 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Встановлено, що для всіх кристалів характерна широка і домінуюча по інтенсивності інтегральна смуга високочастотних коливань в області $700-1000 \text{ cm}^{-1}$. Спектри в високочастотному інтервалі розкладаються на вісім ліній Фойгта, ширини яких на напіввисоті складають від 18 до 40 cm^{-1} , що значно більше ширини лінії ортованадату ітрію ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$) і порівняно з шириною ліній зразків ВКР-активних полікристалів ($\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ і більше). Найбільш інтенсивні лінії поблизу $842-848$ і $862-866 \text{ cm}^{-1}$ мають ширину $21-25 \text{ cm}^{-1}$. Лоренцевські параметри ширини в цих лініях Фойгта приблизно в п'ять разів перевищують гаусові параметри ширини, тобто лінії спектрів більш Лоренцевські, ніж гаусові. Смуга коливань в області $300-500 \text{ cm}^{-1}$ приблизно в 5 разів менш інтенсивна, ніж в області $700-1000 \text{ cm}^{-1}$, і представлена чотирма лініями з ширинами від 25 до 40 cm^{-1} . Великі ширини спектральних ліній

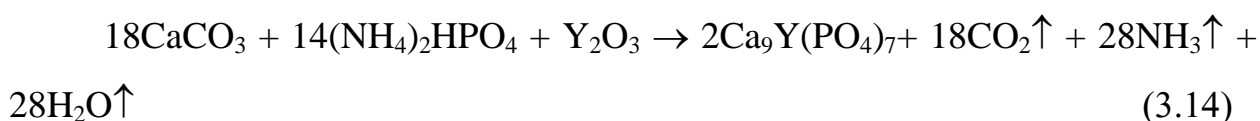
підтверджують розупорядкування структури цих кристалів. Завдяки наявності в спектрі КР інтенсивних коливань з великими ширинами на напіввисоті, дані кристали представляють інтерес для ВКР-перетворення лазерного випромінювання з піко- і фемтосекундною тривалістю імпульсів.

3.10 Кристали твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 1, 3, 4$)

Згідно літературним даним, подвійні ванадати $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ і фосфати $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{RE} =$ лантаноїди або ітрій) є ізоструктурними сполуками [227]. Даних про вирощування монокристалів фосфатних сполук із родини мінерала вітлокіт практично немає. Тому автором вивчена можливість отримання кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ методом Чохральського та досліджені їх властивості.

3.10.11 Синтез шихти та вирощування кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 1, 3, 4$)

Полікристалічна сполука $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ була отримана за допомогою твердофазного синтезу згідно режимам і умовам п.3.2. Полікристалічна сполука $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ була також отримана за допомогою твердофазного синтезу згідно з реакцією:



Стехіометрична суміш попередньо просушених та добре гомогенізованих реагентів Y_2O_3 , CaCO_3 , V_2O_5 і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ була поміщена у платиновий тигель. Суміш була нагріта до температури 1100°C та витримана при цій температурі протягом 20 годин. Після цього суміш сполук $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ з відповідним співвідношенням була використана в якості шихти для вирощування кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 1, 3, 4$). Кристали були вирощені методом Чохральського з

використанням іридієвого тигля в інертній атмосфері (аргон) за допомогою установки "Кристал 3М", обладнаною автоматичною системою контролю маси вирощуваного кристала. Кристали вирощували вздовж вісі [001]. Режими та умови вирощування кристалів описані в п.3.2.

Всі кристали твердих розчинів були вирощені в одних і тих же самих умовах (при фіксованому градієнті температури, швидкості обертання і швидкості витягування). Кристали твердих розчинів мали діаметр до 15 мм і довжину до 60 мм (рис. 3.31).

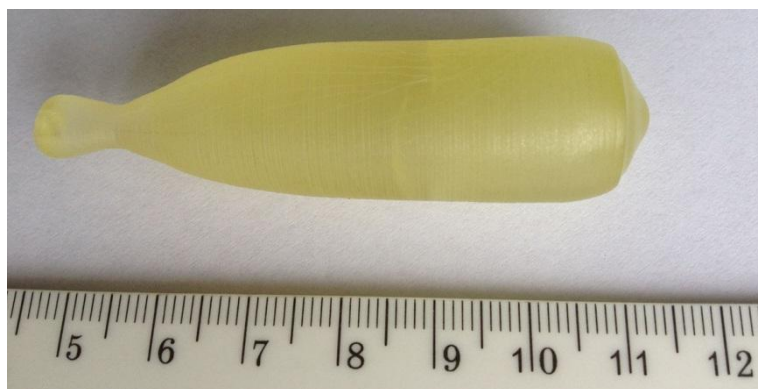


Рисунок 3.31 - Фото кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_6(\text{PO}_4)$.

3.10.12 Хімічний склад кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 1, 3, 4$)

Елементний склад (Ca, Y, V, P) монокристалів твердих розчинів був проаналізований за допомогою скануючого електронного мікроскопа «JEOL JSM-820» обладнаного енергодисперсійним рентгенівським аналізатором.

Концентрації елементів у вирощених монокристалів твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 3, 4$) представлені на рис. 3.32 (а-г). Як видно з рис. 3.32а, концентрація кальцію відхиляється від стехіометричного співвідношення в рамках похибки вимірювань і добре збігається з розрахунковими даними для всіх кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 3, 4$). У той же час, спостерігається дефіцит ітрію в кристалах $\text{Ca}_9(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ з $x = 0$ і $x = 4$. Максимальний дефіцит $\sim 20\%$ було встановлений для кристала

$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Для кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_6(\text{PO}_4)$ концентрація ітрію збільшується на кілька відсотків (рис. 3.32б).

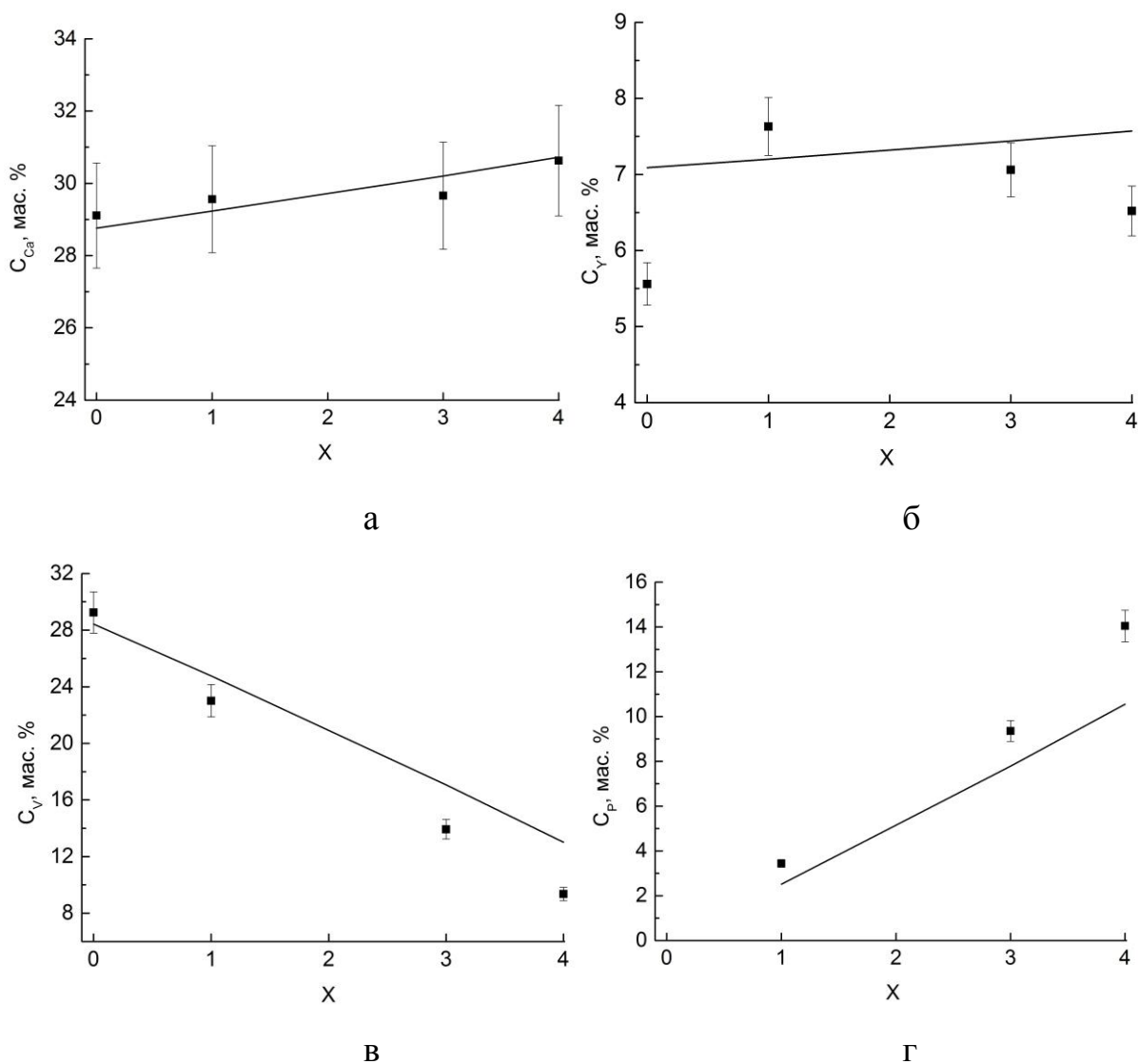


Рисунок 3.32 - Склад кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0, 1, 3, 4$): а - концентрація Ca, б - концентрація Y, в - концентрація V, г - концентрація P. Суцільна лінія відповідає стехіометричній концентрації елементів.

Для кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ концентрація ванадію добре співпадає зі стехіометричною (рис. 3.32в). Заміна ванадатної групи на фосфатну призводить до збільшення концентрації фосфору і відповідного зменшення концентрації ванадію в кристалах (рис. 3.33в, г). Таким чином, коефіцієнти сегрегації ванадію та фосфору кристалах твердих розчинів $k_V < 1$ і $k_P > 1$, відповідно.

Різниця іонних радіусів ванадію (V^{5+}) і фосфору (P^{5+}) є $\Delta R/R_{\min} \approx 14\%$. Тому при такому заміщенні відбувається збільшення внутрішніх напружень при збільшенні концентрації фосфору. Цей факт був проілюстрований збільшенням кількості тріщин в кристалах при збільшенні концентрації фосфору.

Таким чином, характерним дефектом для кристалів твердих розчинів $Ca_9Y(VO_4)_{7-x}(PO_4)_x$, як і для інших кристалів $Ca_9RE(VO_4)_7$, є відхилення від стехіометричного складу стосовно концентрації катіона РЗЕ.

3.10.13 Методики та обладнання для дослідження кристалічної структури методом монокристалічної дифракції

Для дослідження кристалічної структури був використаний монокристалічний дифрактометр SMART APEX2 з графітовим монохроматором і випроміненням $MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Експериментальні параметри наведені в таблиці 3.15.

Таблиця 3.15 – Параметри вимірювань монокристала твердого розчину.

Формула	$Ca_9Y(VO_4)_3(PO_4)_4$
Молярна маса, г	1174.3
Температура, К	293
Сингонія	тригональна
Просторова група	$R\bar{3}c$
Параметри решітки:	
a, \AA	10.6198(3)
c, \AA	37.524(2)
V, \AA^3	3665.0(3)
Z	6
Розрахована густина D_x , г см^{-3}	3.1924
Розмір кристала, мм	0.13 x 0.14 x 0.17
Форма кристала	зерно без виражених граней

Колір кристала	білий
Дифрактометр	Bruker Smart Apex Duo, CCD-detector
Випромінювання; λ	MoK α ; 0.71073
Коефіцієнт поглинання, μ мм ⁻¹	5.74
F (000)	3432
θ , °; h, k, l	2.47–30.74; $-15 < h < 15, -15 < k < 15, -52 < l < 52$
Кількість рефлексів	15307
$N_{\text{tot}}/N_{\text{ref}}$	1158/1053
Критерій	$I > 2\sigma(I)$
R_2 / wR_2	3.69/4.86
$R_1, /wR_1$ ($F > 4\sigma(F)$)	3.30/4.70
R_{int} , %	4.26
N_{par}	88
$N_{\text{ref}}/N_{\text{par}}$	12
Мах./мін. e густина, $e\text{\AA}^{-3}$	-0.46 / 0.43
GOF (Goodness of fit)	1.02

$$R_1 = \sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|| / \sum |F_{\text{obs}}|; wR_2 = \{ \sum [w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2] / \sum [w(F_{\text{obs}}^2)^2] \}^{1/2};$$

GOF = $\{ \sum [w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)] / (n-p) \}^{1/2}$ n – кількість рефлексів, p – кількість уточнених параметрів

Дослідження структури кристала твердого розчину було виконано на обладнанні хімічного факультету Московського державного університету ім. М.В.Ломоносова (м.Москва, Росія).

3.10.14 Кристалічна структура кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$

Під час експерименту параметри елементарної комірки кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ були отримані уточненням методом найменших квадратів:

$a = 10,6198 (3)$, $c = 37,524 (2)$, $\gamma = 120^\circ$. В даних структурах існує дві можливі просторові групи $R\bar{3}c$ або $R3c$, які відрізняються наявністю/відсутністю центра симетрії. На підставі отриманих даних, була описана кристалічна структура, яка відповідає центросиметричній просторовій групи $R\bar{3}c$.

Таблиця 3.16 – Координати атомів в кристалі $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$.

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	Mult.	U_{eq}	Склад
<i>M1</i>	0.8515(1)	0.1299(1)	0.0674(1)	36 <i>f</i>	0.0123(2)	$\text{Ca}_{0.833}\text{Y}_{0.167}$
<i>M3</i>	0.8087(2)	0.2022(1)	0.1608(1)	36 <i>f</i>	0.0238(4)	$\text{Ca}_{0.5}$
<i>M5</i>	0	0	0	6 <i>b</i>	0.0160(3)	$\text{Ca}_{1.0}$
<i>T1</i>	0	0	0.2327(1)	12 <i>c</i>	0.0148(4)	$\text{V}_{0.5}$
<i>T2</i>	0.8098(1)	0.1579(1)	-0.0326(1)	36 <i>f</i>	0.0084(2)	$\text{P}_{0.667}\text{V}_{0.333}$
<i>O1</i>	0.9871(2)	0.2664(2)	0.1178(1)	36 <i>f</i>	0.0219(7)	1
<i>O2</i>	0.8211(2)	-	0.0426(1)	36 <i>f</i>	0.0172(7)	1
		0.0952(2)				
<i>O3</i>	0.7572(2)	-	0.1189(1)	36 <i>f</i>	0.0231(8)	1
		0.0161(2)				
<i>O4</i>	0.7954(3)	0.1629(3)	0.0086(1)	36 <i>f</i>	0.034(1)	1
<i>O5</i>	0	0.1504(3)	0.25	18 <i>e</i>	0.042(1)	1
<i>O6</i>	0	0	0.1883(2)	12 <i>c</i>	0.018(2)	$\text{O}_{0.5}$

Таблиця 3.17 – Анізотропні параметри заміщення \AA^2 в кристалі $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
<i>M1</i>	0.0133(2)	0.0130(2)	0.0111(3)	0.0070(2)	0.0024(1)	-0.0005(1)
<i>M3</i>	0.0278(6)	0.0212(5)	0.0124(5)	0.0047(5)	0.0085(4)	-0.0010(4)
<i>M5</i>	0.0236(4)	0.0236(4)	0.0007(5)	0.0118(2)	0	0
<i>T1</i>	0.0112(4)	0.0112(4)	0.0222(8)	0.0056(2)	0	0
<i>T2</i>	0.0113(3)	0.0087(3)	0.0062(3)	0.0057(2)	-0.0008(2)	0.0007(2)
<i>O1</i>	0.0183(9)	0.0195(9)	0.0200(9)	0.0035(8)	-0.0009(7)	-0.0066(7)

O2	0.0129(9)	0.0119(8)	0.026(1)	0.0053(6)	0.0040(7)	0.0007(6)
O3	0.026(1)	0.0187(9)	0.0167(8)	0.0050(8)	0.0046(7)	0.0059(7)
O4	0.054(2)	0.034(1)	0.011(1)	0.021(1)	-0.0051(9)	-0.0017(9)
O5	0.025(2)	0.016(1)	0.086(3)	0.0126(8)	0.026(2)	0.0131(9)
O6	0.020(2)	0.020(2)	0.013(3)	0.010(1)	0	0

Таблиця 3.18 – Міжатомні відстані та кути O–P–O в кристалі $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$.

Зв'язок		Довжина зв'язку, Å	Зв'язок		Довжина зв'язку, Å
<i>M1</i>	O4	2.357(3)	<i>T2</i>	O4	1.557(2)
	O3	2.365(2)		O3	1.572(2)
	O5	2.374(3)		O1	1.583(2)
	O1	2.381(2)		O2	1.604(2)
	O2	2.432(2)	<i>Mean</i>		1.579
	O2	2.437(2)	<i>T1</i>	O6	1.666(7)
	O1	2.680(2)		O5	1.724(3) x3
	O3	2.839(2)	<i>Mean</i>		1.710
<i>Mean</i>		2.485	<i>T1</i>	<i>T1</i>	1.300(3)
<i>M3</i>	O1	2.314(2)	Кут Величина, °		
	O3	2.443(2)	O5-T1-O5	106.67(1)	
	O1	2.489(2)	O5-T1-O6	112.14(1)	
	O4	2.517(3)	O1-T1-O2	105.34(4)	
	O6	2.582(2)	O1-T1-O3	116.20(6)	
	O3	2.620(3)	O1-T1-O4	108.6(1)	
	O4	2.776(3)	O2-T1-O3	106.81(6)	
<i>Mean</i>		2.534	O2-T1-O4	110.2(1)	
<i>M3</i>	<i>M3</i>	1.197(2)	O3-T1-O4	109.5(1)	
<i>M5</i>	O2	2.294(2) x6			
<i>Mean</i>		2.294			

У таблицях 3.16-3.18 представлені координати атомів, їх параметри, міжатомні відстані та кути.

Відповідно, хімічну формулу нової центросиметричної сполуки зі структурою вітлокіта можна записати в такий спосіб ($Z=6$): $M(1)(Ca_5Y)M(3)(Ca_3)M(5)(Ca)T(1)(VO_4)T(2)[(P_{0.66}V_{0.33})O_4]_6$.

Структура $Ca_9Y(VO_4)_3(PO_4)_4$ відповідає даним, отриманим для природних і синтетичних членів родини «вітлокіт». Центросиметрична структура складається з 12 шарів поліедрів двох типів. L1-шар утворюють поліедри $M(3) + M(5) + T(2)$, L2-шар – поліедри $M(1) + T(1)$. Обидва шари чергуються вздовж напрямку $[001]$ в порядку $|L1L2L1L2|$. Ця послідовність помножується, тому структура $Ca_9Y(VO_4)_3(PO_4)_4$ містить 12 шарів, з параметром елементарної решітки, рівним $\sim 38 \text{ \AA}$ (рис. 3.33).

У структурі $Ca_9Y(VO_4)_3(PO_4)_4$ існує тільки три типи M-поліедрів $[M(1), M(3) \text{ і } M(5)]$; позиція $M(2)$ стає рівним $M(1)$. До того ж, позиція $M(3)$ помножується центром симетрії на коротку відстань до себе [відстань між позиціями $M(3)'$ і $M(3)''$ - $1,197(2) \text{ \AA}$] і, як наслідок, вона наполовину зайнята. Позиція $M(5)$ заповнена. Позиції $M(3)$ і $M(5)$ заповнені кальцієм, тоді як в позиції $M(1)$ також знаходиться ітрій. Тетрагональна позиція $T(1)$ розупорядкована центром симетрії [по аналогії з позицією $M(3)$] з відстанню $T(1)'-T(1)'' = 1,300(3) \text{ \AA}$. Позиція $T(1)$ повністю заповнена ванадієм, з відстанями $\langle T(1)-O \rangle = 1,710 \text{ \AA}$, позиція $T(2)$ [$\langle T(2)-O \rangle = 1,579 \text{ \AA}$] заповнена ванадієм переважно фосфором з домішкою ванадію.

L1-шар містить сім поліедрів $M(3)$ і октаедрів $M(5)$, які пов'язані між собою через тетраедр $T(2)$. Поліедри $M(3)$ пов'язані між собою за допомогою загальних ребер і утворюють кластери $[M(3)_3O_{16}]$. Статистичне розупорядкування поліедрів $M(3)$ реалізується в двох типах розташування кластерів, і в результаті в двох типах топології L1-шару (рис. 3.34 а).

L2-шар містить восьмивершинники $M(1)$, які утворюють шестичленне кільце. Центр кожного кільця займає тетраедр $T(1)$ в двох статистичних орієнтаціях (рис. 3.34б).

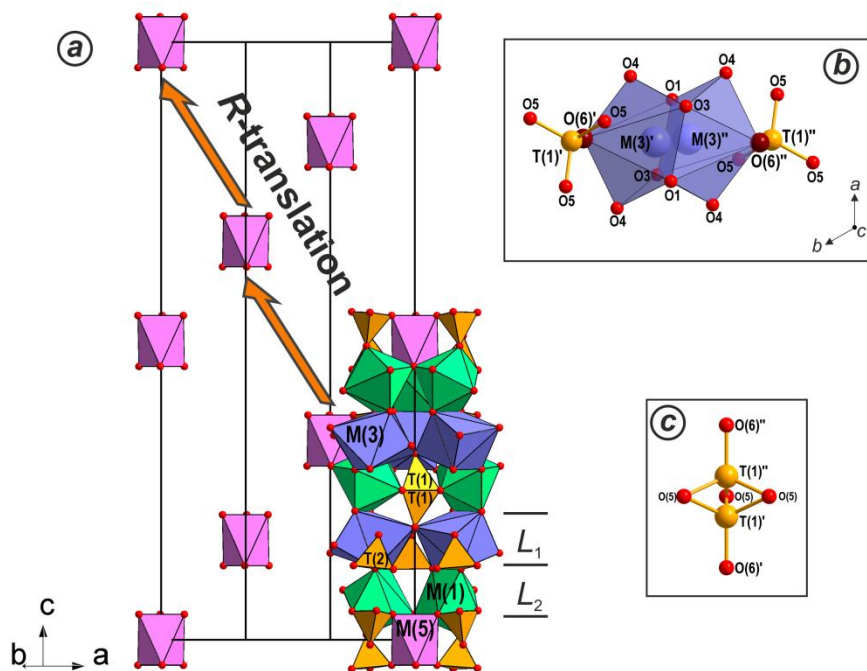
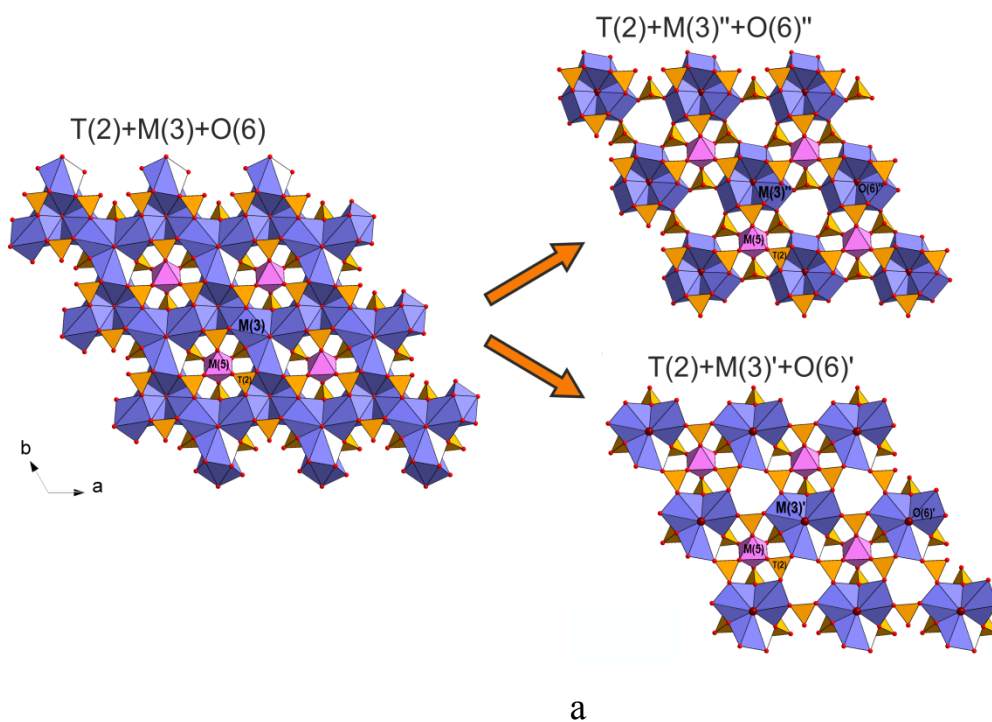
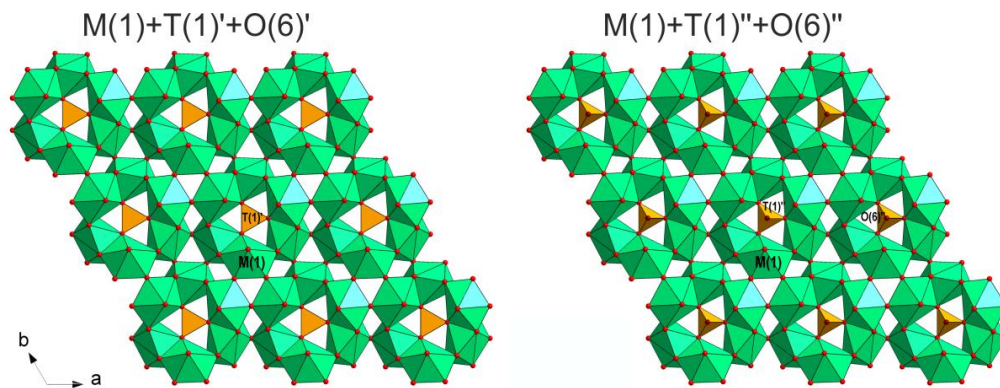


Рисунок 3.33 – Загальний вид кристалічної структури $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ (a); статистичне розупорядкування позицій $M(3)$ та $M(3)'$, вид вздовж вісі c (b); статистичне орієнтування кисневих тетраедрів $T(1)$ і $T(1)'$ навколо центра симетрії.





б

Рисунок 3.34 – Два типу топології кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$:
а – тип 1, б – тип 2.

3.10.15 Механічні характеристики кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x=0, 1, 3, 4$)

Мікротвердість H_v і в'язкість руйнування K_{1c} монокристалів були досліджені на площині (001). Дані представлені в таблиці 3.18. Як видно з таблиці 7.2, при заміщенні ванадатної групи відбувається зменшення мікротвердості на 8-12% відсотків. У той же час в'язкість руйнування K_{1c} збільшується. Максимальна в'язкість руйнування K_{1c} спостерігається для кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$.

Таблиця 3.19 – Механічні характеристики кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x=0, 1, 3, 4$).

	H_v , ГПа	K_{1c} , МПа·м ^{0.5}
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	5,03	0,34
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_6(\text{PO}_4)$	4,38	0,34
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_4(\text{PO}_4)_3$	4,67	0,40
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$	4,67	0,53

3.11 Дослідження кристалів методом діелектричної спектроскопії

Як зазначалося вище, для подвійних ванадатів і фосфатів із родини мінералу «вітлокіт» характерною рисою є наявність сегнетоелектричного фазового переходу [248-253]. Відомо, що при наближенні до температури фазового переходу (точці Кюрі) відбувається різке зростання діелектричної проникності і в точці Кюрі вона сягає максимуму. В результаті переходу відбувається упорядкування існуючих електричних диполів у вигляді спотворених тетраедрів $(VO_4)^{3-}$ [219]. Тому в цьому розділі приведені результати дослідження кристала $Ca_9Y(VO_4)_7$ методом діелектричної спектроскопії, чистого та з домішками Li і Mg. Домішки Li^+ і Mg^{2+} мають різні зарядові стани і іонні радіуси і, відповідно, різні схеми розподілу по кристалографічним позиціям.

3.11.1 Методика та обладнання для вивчення діелектричних властивостей.

Діелектричні характеристики досліджені за допомогою методу діелектричної спектроскопії (прилад «Agilent 4284A») в інтервалі температур 20 - 1000°C та діапазоні частот 100 Гц - 1 МГц. Для досліджень були виготовлені зразки монокристалічних пластин вирізаних перпендикулярно вісі с. На поверхню зразків була нанесена Pt-паста і потім металізована шляхом термообробки зразків при температурі 1000°C. Дослідження виконані на обладнанні хімічного факультету Московського державного університету ім. М.В.Ломоносова (м.Москва, Росія).

3.11.2 Діелектричні властивості кристалів $Ca_9Y(VO_4)_7$, чистих та з домішками Li і Mg.

Залежності діелектричної проникності ϵ' від температури для кристалів $Ca_9Y(VO_4)_7$ (1), $Ca_9Y(VO_4)_7:Li$ (2) і $Ca_9Y(VO_4)_7:Mg$ (3) представлені на рис.

3.35. Характер температурних залежностей діелектричної проникності $\epsilon'(T)$ і кривої діелектричних втрат $\tan \delta$ подібний для чистого кристала та з

домішками Li і Mg при циклах нагрівання та охолодження. Температурне положення діелектричного максимуму не залежить від частоти. Різкий максимум на кривій діелектричної проникності $\epsilon'(T)$ спостерігається в температурному діапазоні першого фазового переходу $T_c = 1208\text{--}1219\text{ K}$ ($\Delta T_1 = 11$).

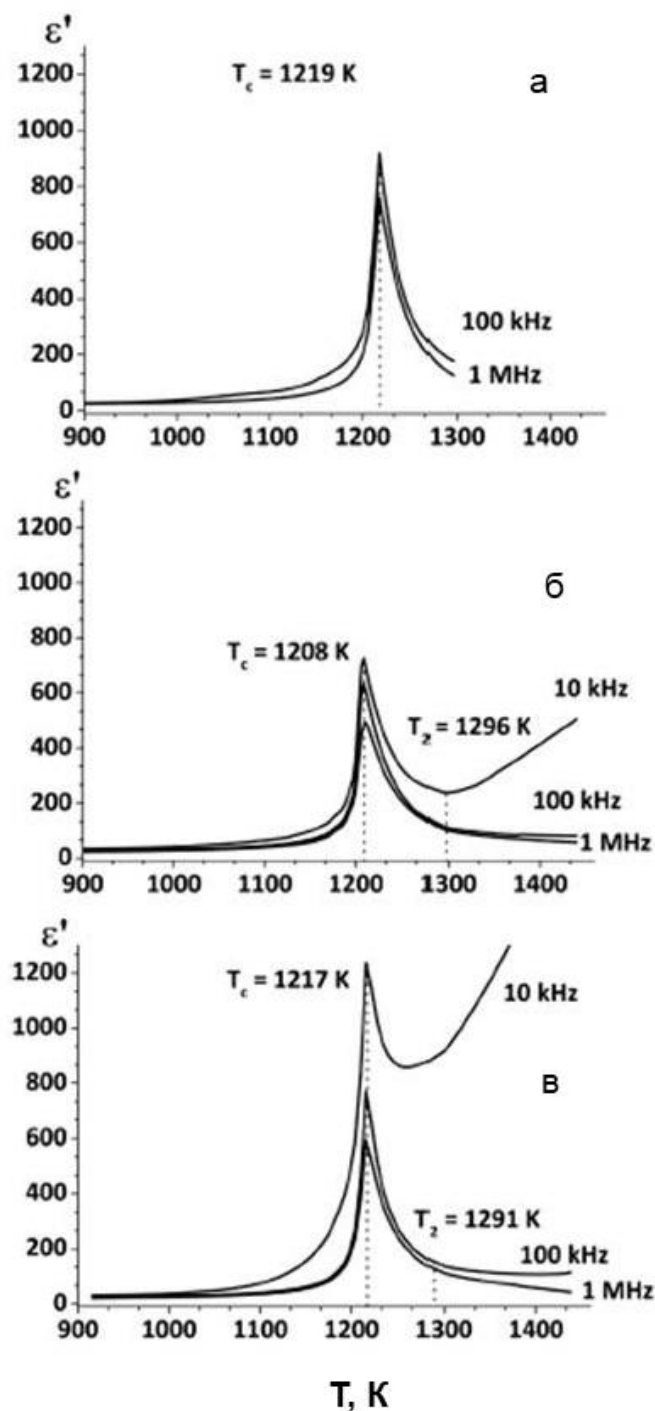


Рисунок 3.35 - Залежності діелектричної проникності $\epsilon'(T)$ для кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (1), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$ (2) і $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$ (3).

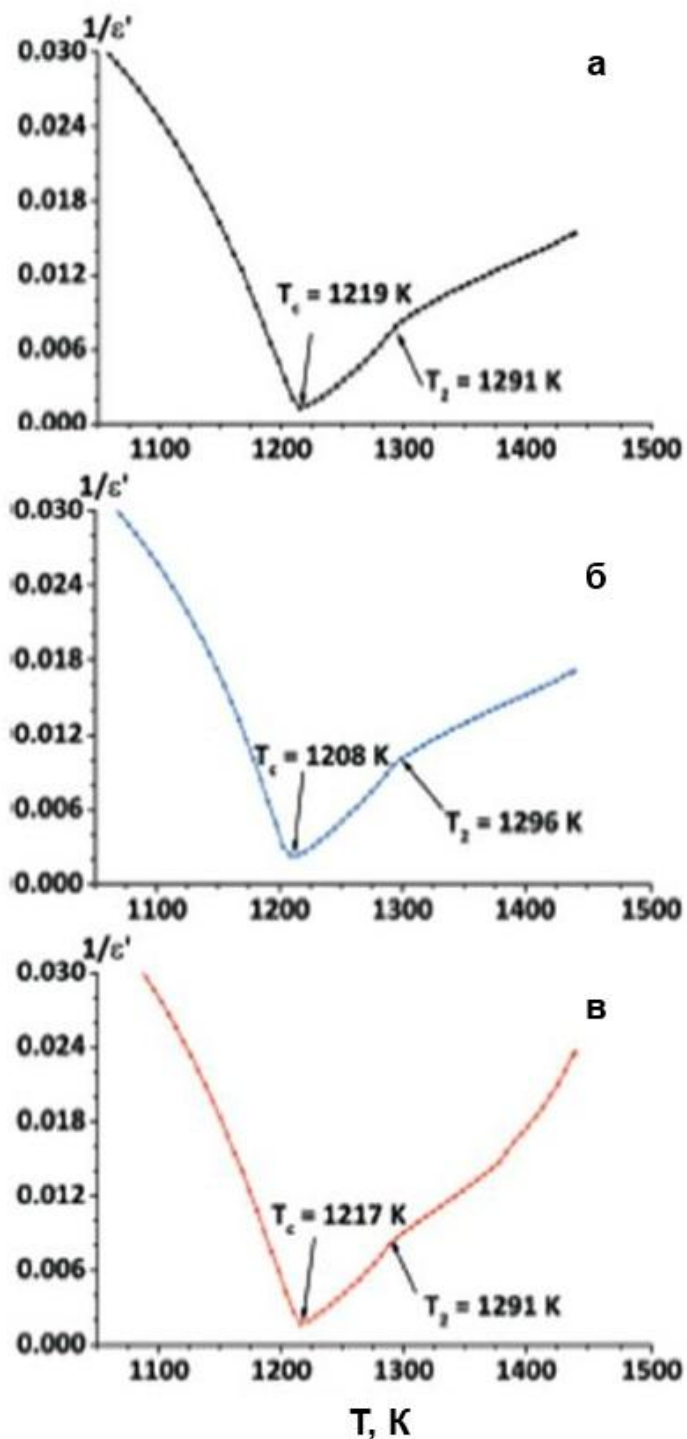


Рисунок 3.36 - Залежності $1/\epsilon'(T)$ для кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (1), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$ (2) і $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$ (3).

Другий фазовий перехід не помітний на кривій у такому представленні (рис. 3.35). Проте спостерігаються дві точки (рис. 3.36) на залежностях $1/\epsilon'(T)$ для всіх досліджуваних кристалів. У такому форматі другий фазовий перехід $T_2 = 1291\text{--}1296$ К, $\Delta T_1 = 5$ відзначається раптовим розривом на кривих

$1/\epsilon'(T)$. Температура фазового переходу T_c для монокристалів 1 ($T_c = 1219$ К) та 3 ($T_c = 1217$ К) трохи відрізняються і перевищують T_c для кристала 2 ($T_c = 1208$ К). Температура фазового переходу T_2 для монокристалів 1 ($T_2 = 1291$ К) та 3 ($T_2 = 1291$ К) однакова і менше T_2 для кристала 2 ($T_2 = 1296$ К). Температури розривів на кривих близькі до температур першого (T_c) і другого (T_2) фазових переходів, встановлених методом диференційного термічного аналізу для монокристалів 1, 2 і 3. Температура першого фазового переходу (T_c) для монокристалів 1 і 2 близька до аналогічного переходу в монокристалі $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ ($T_c = 1221$ К) [254].

Різкий максимум на кривій діелектричної проникності $\epsilon'(T)$ може характеризуватися як сегнетоелектричний [253], так і антифероелектричний [255] фазовий перехід. На кривій тангенсу діелектричних втрат $\tan \delta$ максимум спостерігається для всіх досліджуваних кристалів нижче T_c (рис. 3.37), що підтверджує сегнетоелектричну природу цього фазового переходу.

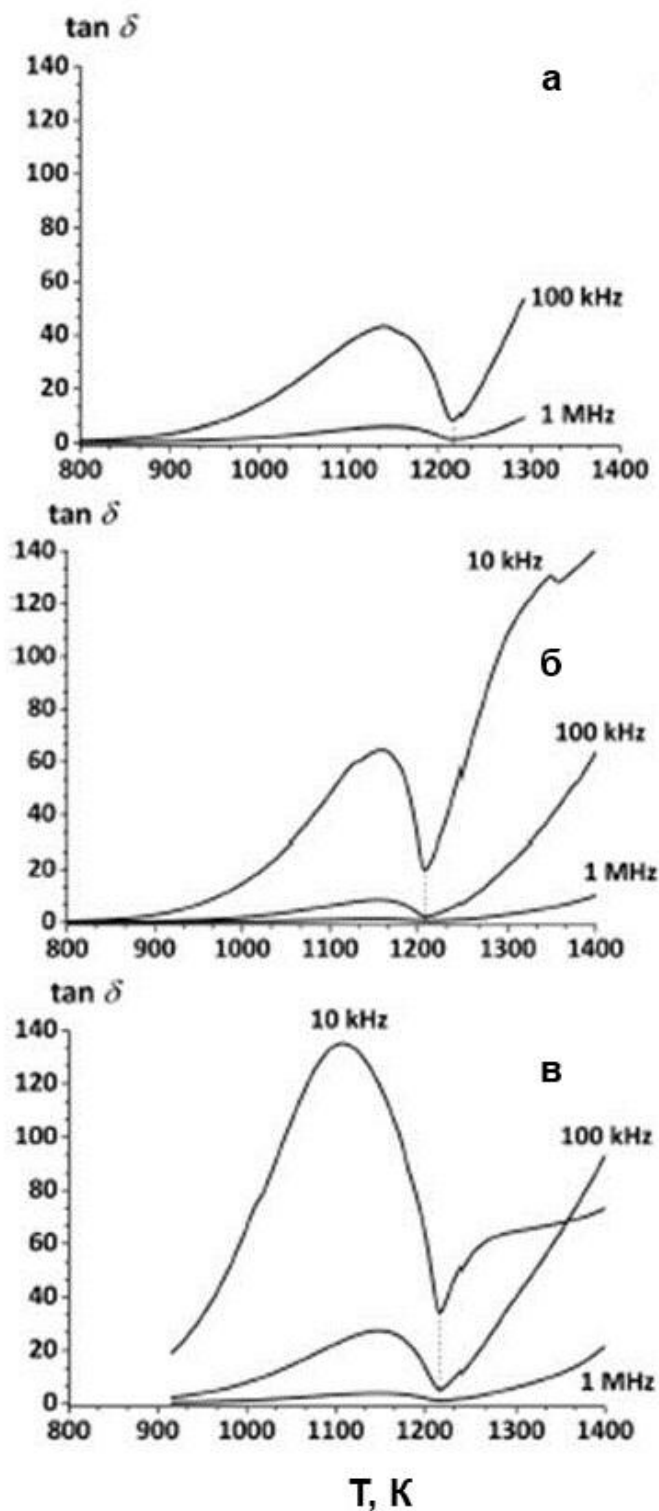


Рисунок 3.37 - Залежності $\tan \delta$ (T) для кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (1), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$ (2) і $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$ (3).

Електрична провідність монокристалів вздовж напрямку [001] показана на рис 3.38. Електрична провідність для чистих і легованих кристалів суттєво відрізняється. Найбільшу величину провідності було виявлено для чистого

кристала 1. Для кристала 2 визначена найменша провідність. На кривих провідності є дві лінійні частини, що відповідають температурам поблизу фазових переходів T_1 . Вище T_2 провідність зростає разом з температурою. Слід зазначити, що три лінійних фрагмента на кривих $\sigma(1/T)$ вперше були представлені для сполук типу $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ці ділянки обумовлені чітко розділеними фазами та їх специфічними електричними властивостями. Температурна послідовність фаз та відповідні енергії активації корелюють з симетрією фаз $R3c$, $R\bar{3}c$ і $R\bar{3}m$ і представлені в таблиці 3.20.

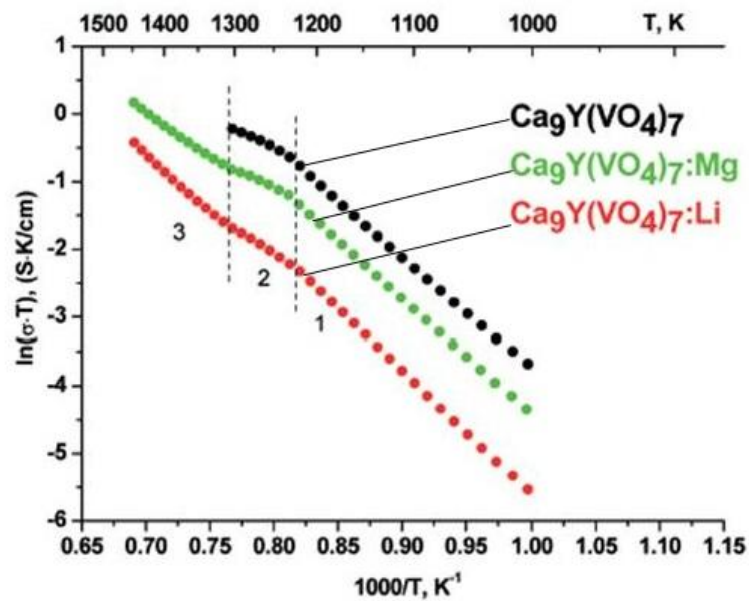


Рисунок 3.38 - Температурні залежності σ_{dc} для кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (1), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7\text{:Li}$ (2) і $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7\text{:Mg}$ (3).

Аномальна поведінка залежності $\tan \delta(T)$ нижче T_c (рис. 3.38) типова для сегнетоелектриків і відображає збільшення рухливості доменних стін у сегнетоелектричних фазових перехідних середовищах. Вимірювання електропровідності вздовж вісі $[001]$ в монокристалах $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (рис. 3.38) також говорить про фазовий перехід при T_c . Температури перегинів на залежностях провідності від температури співпадають з максимумом на кривій $\epsilon(T)$, який є наслідком фазового переходу.

Таблиця 3.20 – Енергія активації електропровідності E_a , та електропровідність для фаз різної симетрії кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$ і $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$.

	E_a , eV			$\sigma \cdot 10^{-4}$, C cm^{-1}		
	$R3c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}m$	1150 K	1300 K	1400 K
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	1,33	0,83	-	3,521	12,4	-
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$	1,58	1,03	1,52	0,457	2,73	4,18
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$	1,45	0,77	1,18	1,924	6,729	13

Температурні залежності σ_{dc} для всіх зразків наведені на рис. 3.38 в координатах Ареніуса, що важливо для демонстрації лінійних частин кривих. Для кожного зразка існує три лінійних ділянки (позначені лініями). Температура в області 1220 K відповідає фазовому переходу $R3c \rightarrow R\bar{3}c$, а друга – в області 1300 K свідчить про існування ще одного фазового переходу $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$, нещодавно описаного для монокристала $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$. Енергії активації E_a електропровідності σ розраховані за законом Ареніуса:

$$\ln(\sigma T) = \ln A - E_a/kT, \quad (3.15)$$

де A – експоненціальний фактор, k – константа Больцмана, T - температура.

Незначне зменшення температури фазового переходу T_c в кристалі 2 в порівнянні з кристалами 1 і 3 може бути пов'язане з наявністю в кристалі іонів літію. Температури сегнетоелектрично-параелектричного фазового переходу в 1 і 3 кристалах майже однакові. Взагалі, температури фазових переходів у досліджуваних кристалах не сильно відрізняються.

Введення Mg в кристалічну ґратку призводить до заміщення Ca і, приймаючи до уваги менший іонний радіус Mg^{2+} , призводить до зменшення параметрів елементарної комірки. У випадку введення Li буде утворюватися кристал твердого розчину $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ з відповідною зміною параметрів елементарної комірки (див. дані $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ в таблиці 3.2).

В структурі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)$ можуть існувати дефекти декількох типів: порожня або частково зайнята позиція М4, точкові дефекти типів Шоткі і Френкеля. Крім того, структурні дефекти можуть утворюватися внаслідок статистичного розподілу катіонів по позиціям М1 – М3 і М5. Такі дефекти раніше були встановлені та досліджені в твердих розчинах $\text{Sr}_{9+x}\text{Ni}_{1.5-x}(\text{PO}_4)_7$ ($R\bar{3}m$, $0.14 \leq x \leq 0.39$) [256], які ізоструктурні $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Леонідов та інші [228, 229] довели, що провідність у сполуках типу $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ обумовлена лише високою мобільністю катіонів кальцію в результаті існування вакантних кристалографічних позицій. Аналогічний механізм провідності був показаний для сполуки $\text{Ca}_9\text{ZnLi}(\text{PO}_4)_7$ [257]. Це узгоджується з тим фактом, що для кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7\text{:Li}$ реалізується мінімальна кількість вакантних кристалографічних позицій серед досліджених кристалів. Навпаки, більша кількість вакантних кристалографічних позицій в кристалі $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ пояснює його високу електропровідність. Введення літію призводить до заповнення позиції М4 [258], хоча позиції М1 – М3 можуть бути також частково заповнені літієм. Очевидно, що введення катіонів літію в кристалічну структуру і заповнення вакантних позицій буде блокувати канали провідності і зменшувати провідність, що спостерігалось для кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7\text{:Li}$. Найменша провідність, яка обумовлена рухом кальцію спостерігалася для сполуки $\text{Ca}_9\text{ZnLi}(\text{PO}_4)_7$ [257] внаслідок блокування шляхів провідності катіонами літію. Введення катіонів Mg^{2+} понад стехіометричного складу і заповнення вакантних позицій в кристалічній структурі також супроводжується зменшенням провідності. Таким чином, зменшення провідності в монокристалах з домішками літію і магнію не суперечить літературним даним [259].

3.12 Вирощування кристалів із розплавів $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$

Одна із ідей створення нових ефективних нелінійних матеріалів на основі сполук із родини «вітлокіта» для лазерної техніки та нелінійної оптики базується на отриманні матеріалів, які містять в своєму складі катіони,

які можна ефективно поляризувати. Прикладами таких катіонів є свинець і вісмут, які характеризуються асиметричним розподіленням електронної щільності внаслідок нерозділеної електронної пари [259-261]. Якщо говорити про створення нелінійно-оптичних матеріалів на базі фосфату кальцію β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, то в цьому випадку існує проблема обмеженості заміщення кальцію вісмутом. Свинець заміщає Ca не більше, ніж на чверть [261]. Ванадат кальцію $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ в цьому плані більш перспективний. Межа заміщення кальцію на вісмут для цього матеріалу значно більше. Так в системі $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - BiVO_4 [262] існує ряд твердих розчинів зі структурою ортованадату кальцію. Максимальна концентрація вісмуту в твердому розчині відповідає складу $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$. Такі сполуки демонструють високу ефективність ГДГ, але при заміщенні кальцію на вісмут при плавленні відбувається сильне випаровування Bi, кристали таких твердих розчинів були отримані спонтанною кристалізацією [263]. Замістити кальцій на свинець в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ можна майже на половину [264, 265]. В роботі [265] були досліджені кристалічна структура, нелінійно-оптичні властивості та іонна провідність твердих розчинів $\text{Ca}_{9,5}\text{Pb}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{8,5}\text{Pb}_2(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{7,5}\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{6,5}\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_7$, але всі дослідження були проведені на полікристалічних зразках. Також, було показано, що межею існування твердих розчинів є $x=4,5$. При такому вмісті свинцю зразки склалися з двох фаз.

Автору не вдалося знайти дані про вирощування і властивості таких кристалів. Тому в цьому розділі представлені результати вирощування нових перспективних нелінійно-оптичних кристалів із розплавів $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

3.12.1 Вирощування та хімічний склад кристалів

Для вирощування монокристалів із розплавів $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ було обрано склад - $\text{Ca}_3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_4$, який відповідає співвідношенню $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. Твердофазний синтез сполук було проведено згідно реакції:



Стехіометрична суміш реагентів CaCO_3 , PbO і V_2O_5 була нагріта до 800°C в платиновому тиглі та витримана при цій температурі протягом 10 годин. Всі реактиви були «ОС.Ч». Після цього суміш була перенесена в іридієвий тигель для вирощування кристалів.

Кристали були вирощені методом Чохральського з використанням іридієвого тигля в інертній атмосфері (аргон) за допомогою установки "Кристал 3М", обладнаною автоматичною системою контролю маси вирощуваного кристала. Кристали вирощували вздовж вісі $[001]$. Режими та умови вирощування кристалів описані в п.3.2. Для вирощування кристалів складу $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ була використана затравка $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$.

В результаті проведених експериментів по вирощуванню кристалів було встановлено, що після охолодження кристалічна буля розтріскувалася та складалася з фракцій, які відрізнялися кольором. В складі були можна було виділити жовті, рожеві та червоні області. Хімічний склад відповідних областей був досліджений методом оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES). Концентрацію елементів у зразках визначали за допомогою спектрометра «Agilent ICP-OES 5100».

Як видно з таблиці 3.21, градієнт кольору кристалічної були обумовлений нерівномірним розподілом елементів Ca, Pb і V по об'єму були та їх різним співвідношенням у фракціях різного кольору. Для всіх фракцій спостерігався дефіцит свинцю та надлишок кальцію. Найближче всього до заданого складу $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ була «червона» фракція.

Таблиця 3.21 – Елементний склад різних фракцій кристала $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

Фракції		Жовта	Рожева	Червона
		$\text{Ca}_{8,7}\text{Pb}_{1,8}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_7\text{Pb}_{3,5}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{5,6}\text{Pb}_{4,9}(\text{VO}_4)_7$
C_{Ca} , мас. %	Експ.	22,59±0,3	15,44±0,3	11,00±0,3
	Теор.	10,01		
C_{Pb} , мас. %	Експ.	24,99±0,3	40,19±0,3	49,63±0,3
	Теор.	51,73		
C_{V} , мас. %	Експ.	23,24±0,3	19,67±0,3	17,45±0,3
	Теор.	16,96		

Кристалічна структура різних фракцій кристала $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ була досліджена методом монокристалльної рентгенівської дифракції (п.3.10.13). Кристалічна структура всіх фракцій відповідає тригональній сингонії, пр.гр. $R\bar{3}c$, $Z=6$. Відрізняються лише параметри елементарної комірки (таблиця 3.22), що корелює з даними хімічного аналізу. З підвищенням вмісту свинцю параметри елементарної комірки зростають. Уточнені склади фракцій кристала $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ приведені в таблицях 3.21 і 3.22.

Таким чином, на підставі отриманих даних можна стверджувати, що склад зі співвідношення $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ плавиться конгруентно. Але в результаті мінімізації спотворення елементарної комірки із-за різниці іонних радіусів (~15%) катіонів Pb^{2+} (1,29 Å) і Ca^{2+} (1,12 Å) відбувається формування областей, які відрізняються співвідношенням елементів Ca, Pb і V, а термічні напруги призводять до розтріскування булі.

Таблиця 3.22 – Параметри елементарної комірки різних фракцій кристала $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

Уточнена формула (колір)	a, Å	b, Å	V, Å ³
$\text{Ca}_{8,7}\text{Pb}_{1,8}(\text{VO}_4)_7$ (жовтий)	10,8950(2)	38,2407(9)	3931,3(1)
$\text{Ca}_7\text{Pb}_{3,5}(\text{VO}_4)_7$ (рожевий)	10,9752(9)	38,5437(1)	4020,9(3)
$\text{Ca}_{5,6}\text{Pb}_{4,9}(\text{VO}_4)_7$ (червоний)	11,0414(1)	38,7942(1)	4095,0(4)

3.13 Ефективність генерації другої гармоніки

3.13.1 Методика та обладнання для вивчення ефективності генерації другої гармоніки в кристалах.

Генерація другої гармоніки в кристалах була досліджена за допомогою методики Куртца і Перрі [266]. В якості джерела когерентного випромінювання був використаний лазер фірми «MINILite-I» з активним середовищем на основі кристала $\text{YAG}:\text{Nd}$, який працює в режимі модуляції добротності з частотою повторення імпульсів 1-15 Гц. Тривалість лазерного імпульсу була 10-12 нс, потужність випромінювання становила близько 0,5 МВт. Потужність випромінювання на зразку регулювалася за допомогою атенюатора і підбиралася нижче порога оптичного пошкодження матеріалу ($\sim 1 \text{ МВт}/\text{см}^2$).

Монокристали були розтерті в агатовій ступці та розділені ситами на дві фракції з розмірами зерен 3-5 мкм і 40-60 мкм. Сигнал ГДГ вимірювали у порівнянні з порошком альфа- SiO_2 з розміром зерен 3-5 мкм. Дослідження виконані на обладнанні хімічного факультету Московського державного університету ім. М.В.Ломоносова (м.Москва, Росія).

3.13.2 Ефективність генерації другої гармоніки в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - Y, La, Gd), $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M = Li, K, Na), твердих розчинах $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ і $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$.

Ефективність генерації другої гармоніки (ГДГ) в монокристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K) представлена в таблиці 3.23. Встановлено, що ефективність ГДГ максимальна для кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ – 150 і мінімальна для $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ – 6. Для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K) ефективність ГДГ лежить в межах 3-3,5. Аналіз ефективності ГДГ від розподілу РЗ іона по позиціям М1-М3 показує, що більшу ефективність ГДГ демонструють сполуки з кращими можливостями для розгортання електронної оболонки РЗЕ іона в кристалічній структурі мінералу „вітлокит”.

Таблиця 3.23 - Ефективність генерації другої гармоніки в монокристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K) (розмір зерна 3-5 мкм).

	$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$		$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$		$\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$
	Полі	Моно	Полі	Моно		
$I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$	28	6	37	150	40	3 - 3,5

Слід зазначити, що величини ефективності ГДГ в $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ досліджені при однакових умовах для полі та монокристалічних зразків відрізняються. Причому, більш високі величини ефективності ГДГ спостерігалися для полікристалічних зразків. Це може бути пов'язано з тим фактом, що хімічний склад монокристалів не відповідає стехіометричному і, відповідно, відрізняється від хімічного складу полікристалічного зразка відповідної формули. Невідповідність стехіометричному складу стосується вмісту РЗЕ катіонів.

При підвищенні температури інтенсивність ГДГ в $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ поступово зменшується до $\leq 0,1 I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$. Ця величина представляє собою

практично нижню межу чутливості установки при високих температурах. Такі низькі сигнали ГДГ не є типовими для оксидів з нецентросиметричною структурою. Лінійна інтерполяція залежності $I_{2\omega}(T)$ до нуля в рис. 3.39 дозволяє визначити температуру фазового переходу, $T_c = 940$ °С (вставка на рис. 3.40), яка співпадає величиною T_c , отриманою методом діелектричної спектроскопії. Зникнення сигналу ГДГ в $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ не різке, тому що фазовий перехід відбувається в інтервалі температур 10-20 °С.

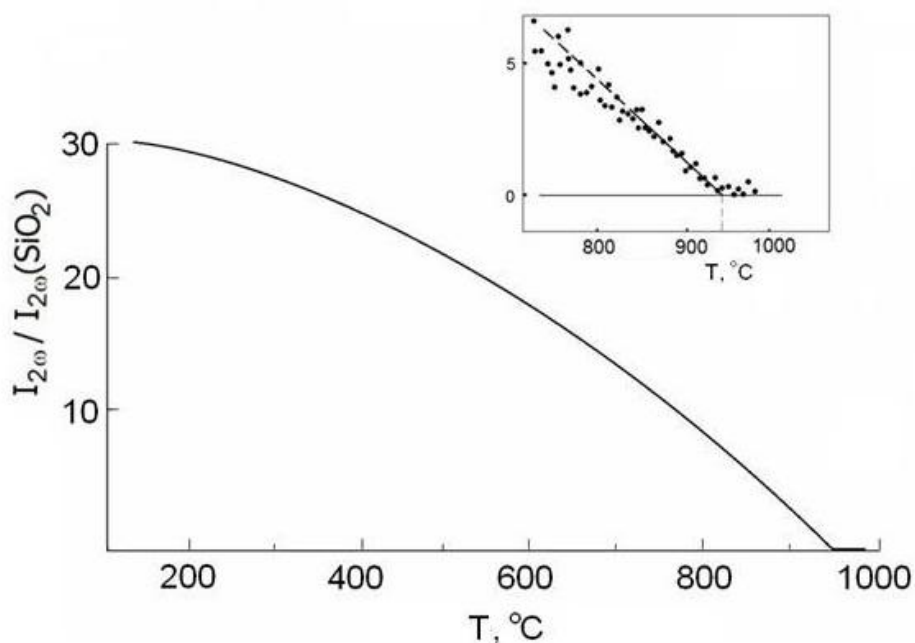


Рисунок 3.39 – Температурна залежність ефективності ГДГ в кристалі $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Вставка – збільшений масштаб в області 900-1000 °С.

Інтенсивність сигналу ГДГ при кімнатній температурі для кристала твердого розчину $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_6(\text{PO}_4)$, приблизно така, як і для $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Подальше зниження вмісту ванадію ($x = 3$ і 4), призводить до немонотонного зникання сигналу ГДГ (таблиця 3.24). При $x = 4$ інтенсивність падає на порядок і знаходиться нижче нижньої межі чутливості, яка при кімнатній температурі відповідає $\sim 0,01$ порошку SiO_2 стандартного зразку. Це обумовлено тим, що для цього складу кристала твердого розчину при кімнатній температурі кристалічна структура відповідає центросиметричній

модифікації $R\bar{3}c$. Для чистого фосфату $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ сигнал ГДГ знову стає помітним, досягаючи величини 0,2-0,5.

Таблиця 3.24 – Ефективність генерації другої гармоніки в кристалах твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$.

Вміст фосфору, x	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ при $T=20\text{ }^\circ\text{C}$		$T_c, \text{ }^\circ\text{C}$
	3-5 мкм	40-60 мкм	
0	6	30	940
1	4	8	910
3	0,5	1,5	500
4	0,02	0,03	<RT
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$	0,3	1,6	550

Введення свинцю Pb в ванадат кальцію призводить до збільшення ефективності ГДГ. У ванадаті кальцію замістити кальцій на свинець можна майже на половину, при цьому нелінійна оптична активність збільшується на порядок, що відкриває перспективу отримання нових високоефективних нелінійних матеріалів для лазерної техніки. Для кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x=1,8; 3,5; 4,9$) ефективність ГДГ лежить в інтервалі 120-620 одиниць кварцового еталону (табл. 3.25).

Таблиця 3.25 - Ефективність генерації другої гармоніки в монокристалах твердих розчинів $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x=1,8; 3,5; 4,9$) (розмір зерна 40-60 мкм).

	$\text{Ca}_{8,7}\text{Pb}_{1,8}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_7\text{Pb}_{3,5}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{5,6}\text{Pb}_{4,9}(\text{VO}_4)_7$
$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	120	280	620

3.14 Лазерні характеристики активних елементів на основі кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм і можливістю внутрірезонаторного подвоєння частоти

Експерименти з вивчення лазерної генерації проводилися при ламповому накачуванні в режимі вільної генерації. Умови експерименту описані в п. 2.10.1. Розміри лазерних елементів становили: діаметр - 5 мм і довжина - 40 мм. Елементи були без просвітлюючих покриттів.

Спектри люмінесценції іона Nd^{3+} в кристалах подвійних ванадатів складаються з неоднорідно поширених ліній в областях 900 нм, 1060 нм і 1350 нм, які відповідають переходам ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9,11,13/2}$ іона Nd^{3+} . Для отримання лазерної генерації був використаний найбільш інтенсивний перехід ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$.

Як видно з таблиці 3.25, кращий ККД був отриманий для лазера з активним елементом на основі кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$. Диференціальний ККД склав 0,99%. Для цього ж активного елемента був досягнутий мінімальний поріг генерації - 8 Дж. Диференціальний ККД лазера з активним елементом на основі кристала $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ був нижче - 0,87%. При цьому, поріг генерації - вище, приблизно в 1,5 рази (рис. 3.40). Отримані ККД лазерів з активними елементами на основі ванадатів знаходяться на одному рівні з ККД лазера з ламповим накачуванням з активним елементом на основі комерційного кристала $\text{YAG}:\text{Nd}$ [267].

Концентрація неодиму в кристалах ванадатів варіювалася в інтервалі 1-3 мас.%. Однак, ККД і поріг генерації лазерів з активними елементами на основі кристалів подвійних ванадатів практично не залежали від концентрації неодиму в кристалах.

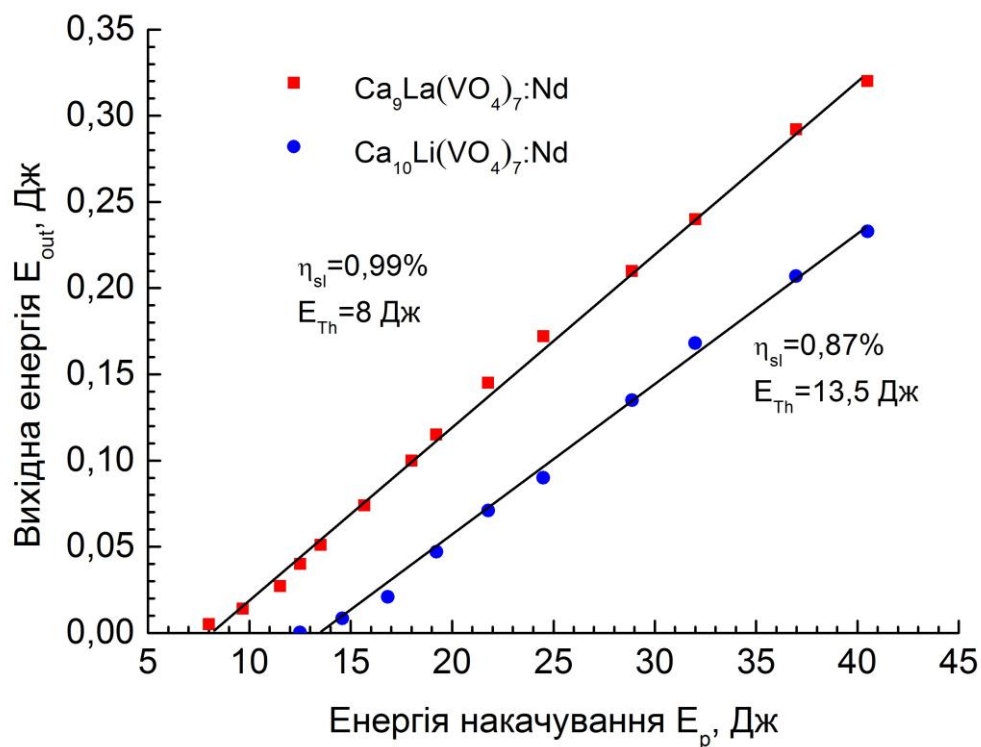


Рисунок 3.40 - Залежність енергії випромінювання лазера з активними елементами на основі кристалів $Ca_9La(VO_4)_7:Nd$ і $Ca_{10}Li(VO_4)_7:Nd$ від енергії накачування.

Таблиця 3.26 - Характеристики активних елементів на основі кристалів $Ca_9La(VO_4)_7:Nd$ і $Ca_{10}Li(VO_4)_7:Nd$.

Кристал	$Ca_{10}Li(VO_4)_7$	$Ca_9La(VO_4)_7$
Концентрація C_{Nd} , мас. %	1	2,5
Максимум люмінесценції ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) λ_{max} , нм	1068	1067
Поріг генерації E_{th} , Дж	13,5	8
ККД η_{sl} , %	0,87	0,99
Поріг оптичного пробою J , Дж/см ²	78	80

Також було встановлено, що кристали подвійних ванадатів характеризуються високим порогом оптичного пробою. При цьому величина порога оптичного пробою кристалів $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ приблизно однакова і знаходиться на рівні 80 Дж/см^2 (таблиця 3.26).

3.15 Висновки до розділу 3

1. Методом Чохральського вперше вирощені нецентросиметричні монокристали $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) з родини мінералу вітлокіт. За допомогою методів рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії та рентгенівської топографії з використанням синхротронного випромінювання визначено, що розсіювання світла в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) обумовлено неоднорідністю хімічного складу, а саме формуванням областей збагачених рідкісноземельним катіоном.
2. Встановлено, що причиною формування центрів розсіювання, тобто областей збагачених рідкісноземельним катіоном, в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) з вакантною кристалографічною позицією є перерозподіл катіонів РЗЕ по кристалографічним позиціям M1-M5 із-за різниці іонних радіусів катіонів Ca та РЗЕ.
3. Вперше вивчена теплопровідність кристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – La, Gd, Nd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K), які відносяться до одного структурного типу «вітлокіт» і відрізняються наявністю вакантної і заповненої кристалографічної позиції, відповідно, в інтервалі температур 80-300 К. Встановлено, що за абсолютною величиною і характером температурної залежності теплопровідність досліджених кристалів близька до теплопровідності стекел. Заміна як РЗ, так і лужного катіону не впливає на температурну залежність теплопровідності кристалів і незначно змінює її абсолютну величину.
4. Досліджені спектрально-кінетичні характеристики кристалів подвійних ванадатів, активованих Nd і Yb. На підставі отриманих даних вперше розраховані перерізи поглинання і люмінесценції кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$, $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ (M – Li, Na), $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ та $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ для різної поляризації випромінювання.

5. Вперше досліджені спектри КР в кристалах $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Визначені положення ν , напівширини $\Delta\nu$ всіх піків та ідентифіковані коливальні моди, які обумовлюють ці піки. Встановлено, що в результаті розупорядкування структури величини $\Delta\nu$ ліній КР приблизно в $8 \div 9$ разів перевищують величини $\Delta\nu$ ліній КР кристала YVO_4 . Завдяки наявності в спектрі КР інтенсивних коливань з великими значеннями $\Delta\nu$, дані кристали представляють інтерес для ВКР-перетворення лазерного випромінювання з піко- і фемтосекундною тривалістю імпульсів.
6. На основі кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ створені нові активні елементи для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм і внутрірезонаторним подвоєнням частоти. Вперше з використанням активних елементів кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм з диференціальним ККД 0,99% та 0,87% в режимі вільної генерації, відповідно, що знаходиться на одному рівні з ККД активних елементів комерційних кристалів $\text{YAG}:\text{Nd}$ при аналогічному тестуванні.
7. Вперше методом Чохральського вирощені монокристали твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x=1, 3, 4$), досліджено їх хімічний склад, кристалічна структура та механічні властивості в залежності від вмісту фосфору. Встановлено, що для кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ відсутній фазовий перехід $R\bar{3}c \rightarrow R3c$. Отримана високотемпературна модифікація $R\bar{3}c$, яка зберігається в інтервалі температур $T_{\text{пл}}-T_{\text{к}}$ та визначені параметри її елементарної комірки.
8. Вперше методами рентгенівської дифракції, діелектричної спектроскопії та за допомогою хімічного аналізу досліджені властивості кристалів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ в залежності від розподілу домішок з різними іонними радіусами та зарядовим станом (Li^+ і Mg^{2+}). Встановлено, що домішки Li^+ і Mg^{2+} незначно впливають на $T_{\text{к}}$

- фазового переходу, в той же час енергія активації провідності суттєво зростає в послідовності $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}^+$.
9. Вперше досліджена ефективність генерації другої гармоніки в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – La, Gd, Nd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K), які відрізняються наявністю вакантної кристалографічної позиції і схемою розподілу катіонів по позиціям. Показано, що ефективність генерації другої гармоніки максимальна в кристалі $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ і становить 150 одиниць кварцового еталону, а для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) – знаходиться в межах 3 - 3,5 одиниць.
10. Вперше методом Чохральського вирошено монокристал твердого розчину $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, досліджена його кристалічна структура та хімічний склад. Встановлено, що в результаті мінімізації спотворення елементарної комірки із-за різниці іонних радіусів катіонів Pb^{2+} (1,29 Å) і Ca^{2+} (1,12 Å) відбувається формування монокристалічних фракцій, які відрізняються співвідношенням елементів Ca, Pb, V та відповідають складам $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ (x=1,9; 3,5; 4,9), а термічні напруги призводять до розтріскування булі.
11. Вперше досліджена ефективність генерації другої гармоніки в кристалах $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ (x=1,9; 3,5; 4,9). Показано, що ефективність генерації другої гармоніки лежить в інтервалі 120-620 одиниць. Отримання нових кристалів з високою нелінійною активністю розширило номенклатуру нелінійно-оптичних матеріалів.

РОЗДІЛ 4

Вдосконалення технології вирощування кристалів для активних середовищ ВКР лазерів

В цьому розділі приведені результати вдосконалення технології вирощування та дослідження властивостей тетрагональних кристалів вольфраматів та молібдатів з двовалентними катіонами. Результати по цьому напрямку опубліковані в роботах [8, 10, 18, 23, 35-37, 44].

4.1 Обґрунтування вибору об'єктів дослідження по третьому напрямку, стан та проблеми, які потребували вирішення

Згідно проведеному аналізу [2, 125] безперечними лідерами серед Раманівських конверторів є кристали. Вони мають ряд незаперечних переваг у порівнянні з рідинами і газами. Високі концентрації атомів $\sim 10^{23}$ см⁻³ в кристалах забезпечують високий коефіцієнт посилення [268] і компактність конвертора. Значний прогрес, досягнутий за останні кілька десятиріч у розвитку методів і технологій вирощування, дозволив забезпечити великий вибір кристалів з різним складом (лужно-галоїдні, вольфрамати, молібдати, ванадати, борати, ніобати та інші) і структурою, і відповідно, різними властивостями. Наприклад, набір частот ліній КР різних кристалів, які потенційно можуть використовуватися в якості Раманівських конверторів лежить в інтервалі 10-2000 см⁻¹, коефіцієнт посилення - $g = 1-50$ см ГВт⁻¹.

Перші прототипи ВКР лазерів склалися з джерела монохроматичного випромінювання (лазера) і Раманівського конвертора. Для мінімізації втрат і мініатюризації конструкції лазера важливо, щоби кристал одночасно виконував дві функції: функцію активного лазерного середовища і функцію Раманівського конвертора. Переріз процесу КР дуже малий $\sim 10^{-30}$ см², також дуже низький і квантовий вихід $\sim 10^{-10}$ %. Однак, квантовий вихід можна істотно збільшити до 50-80%, якщо збільшити потужність накачування до 10-100 МВт/см² [2].

Спочатку, в якості Раманівських конверторів використовувалися природні кристали алмазу, кальциту CaCO_3 [269]. В даний час завдяки розробленим сучасним методам очищення вихідної сировини і технологій вирощування кристалів з'явилася можливість отримувати більш структурно досконалі кристали в порівнянні з природними. Типові приклади - синтетичні кристали кварца і сапфіра. Це мінімізує розкид частот і ширини ліній КР, і забезпечує більш високу ефективність перетворення.

Беручи це до уваги, можна сформулювати такі вимоги до кристалів для Раманівських лазерів:

- кристал повинен мати високу ізоморфну ємність, тобто можливість введення високих концентрацій активатора, що важливо для забезпечення високого коефіцієнта поглинання при використанні діодного накачування;
- активатори, які вводяться в кристал не повинні призводити до значних структурних спотворень, оскільки від цього залежить ефективність генерації стоксових компонент;
- кристали повинен володіти високою променевої стійкістю для ефективної ВКР-конверсії;
- в кристалі повинна одночасно реалізовуватися висока ефективність генерації лазерного іона активатора і висока ефективність ВКР-конверсії [270].

Крім цих вимог, залишаються в силі вимоги, що висуваються до традиційних лазерних кристалів: термічна стабільність характеристик, механічна міцність, хімічна інертність і ін.

Вивченню КР в кристалах присвячено багато робіт, наприклад огляди [2, 125, 271, 272]. Для ряду кристалів спостерігалися генерація стоксових і антистоксових компонент, багатоволнова стоксова і антистоксова комбінаційно-параметрична генерація.

Одним із кращих Раманівських конверторів вважається кристал $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, який забезпечує зсув частоти на величину 1047 см^{-1} і характеризується великим значенням стаціонарного коефіцієнта ВКР -

посилення (таблиця 4.1). Однак, кристал $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ має низку істотних недоліків: гігроскопічність, неможливість введення лазерно-активних іонів, незадовільні механічні характеристики, низька теплопровідність. До того ж, при переході до пікосекундних імпульсів через низьку швидкість релаксації коливальних збуджень на порядок зростає поріг ВКР [273].

Таблиця 4.1 – Параметри КР в оксидних кристалах.

Кристал	Пр. гр.	Частота КР ν , см^{-1}	Коефіцієнт посилення g , см ГВт^{-1} ($\lambda=1064$ нм)	Джерело
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$P2_13$	1047	14,2	[274]
CaWO_4	$I4_1/a$	911	2,2	[274]
SrWO_4	$I4_1/a$	921	4,7	[274]
BaWO_4	$I4_1/a$	925	8,5	[275]
PbWO_4	$I4_1/a$	904,7	10,9	[274]
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$	$C2/c$	889		[2]
$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$	$C2/c$	901	5,1	[275]
CaMoO_4	$I4_1/a$	879	4,3	[274]
SrMoO_4	$I4_1/a$	887	5,6	[274]
BaMoO_4	$I4_1/a$	892	8,1	[274]
PbMoO_4	$I4_1/a$	871	17,5	[274]
YVO_4	$I4_1/amd$	890	4,5	[276]
GdVO_4	$I4_1/amd$	882	4,5	[276]

В даний час існують комерційні ВКР- лазери, де в якості активного середовища використовується елемент $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ або $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, а в якості Раманівського конвертора кристал $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [277]. Це дозволило розширити спектральний діапазон лазера і отримати випромінювання в безпечному для людського ока діапазоні $\geq 1,5$ мкм.

В Інституті загальної фізики РАН (м.Москва, Росія) була проведена

порівняльна оцінка ефективності ВКР-перетворення кристалів, які належать до різних хімічних класів: карбонати, нітрати, фосфати, борати, силікати, ніобати, вольфраматів, молібдатів і інші. Також був вирощений ряд кристалів для використання в якості ВКР конверторів. Було показано, що перспективними для ВКР-лазерів є тетрагональні кристали вольфраматів і молібдатів лужноземельних елементів і свинцю (таблиця 4.1). Вони володіють великими інтегральними перетинами і великими ширинами ліній КР, що важливо при використанні коротких імпульсів накачки (менше 20-30 нс) [2]. Причому, рекордсменами по ефективності ВКР перетворення є кристали PbWO_4 і PbMoO_4 .

Специфіка елементного складу, а саме присутність хімічних елементів з декількома зарядовими станами (Pb, Mo, W) і особливості кристалічної будови призводять до різноманіття точкових дефектів [278]. Очевидно, що види точкових дефектів і їх концентрації будуть, в значній мірі, задаватися умовами вирощування монокристалів (склад вихідної сировини для вирощування, атмосфера вирощування, метод вирощування). При гетеровалентній активації рідкісноземельними іонами RE^{3+} в кристалах «шеєлітів» з двовалентним катіоном існує кілька механізмів компенсації надлишкового заряду [279-281]. При цьому на можливі механізми компенсації заряду будуть накладатися власні точкові дефекти, утворюючи активаторні центри з різною структурою. Так при співактивації Na^+ і Nd^{3+} в кристалах $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ формувалася один тип активаторних центрів [282]. В той же час, автори [283] вказували на формування декількох активаторних центрів в кристалах $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$, як при співактивації Na^+ , так і при співактивації Nb^{5+} . Автори робіт [284, 285] встановили залежність формування активаторних центрів і зарядокомпенсуючих дефектів в залежності від складу активаторної домішки, яка містила неодим.

В свою чергу, в залежності від структури активаторного центру, його вплив на цілий комплекс властивостей кристала може бути різним. Наприклад, автори [155, 286] показали залежність променевої стійкості від

структури активаторних центрів в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

Внутрішні коливання аніонного комплексу чутливі до локального оточення, тому різна структура активаторних центрів і зарядоккомпенсуючих дефектів може значно знизити локальну симетрію аніонної групи і, відповідно, знизити інтенсивності ліній КР. Наслідком цього буде різке зниження ефективності ВКР перетворення. Крім цього, такі дефекти можуть створити додаткове поглинання і/або виступити в якості джерела «початкових електронів» при утворенні електронної лавини, що приведе до різкого зниження порога оптичного пробою кристала [287].

На сьогоднішній день, існуюча технологія вирощування кристалів методом Чохральського дозволяє отримувати кристали PbWO_4 та PbMoO_4 діаметром 50-60 мм і довжиною до 220-250 мм [79]. Але існують проблеми пов'язані з відтворюваністю характеристик кристалів. Очевидно, що від типу та концентрації дефектів кристалічної решітки, які обумовлені методом та умовами вирощування кристалів і які приймають участь у механізмах компенсації надлишкового заряду, будуть залежати властивості кристалів і їх функціональні характеристики (кількість оптичних центрів та їх параметри, ефективність лазерної генерації та ВКР перетворення, променева стійкість). На початку роботи в літературі була відсутня інформація по характеристики КР в кристалах твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ з урахування типів і концентрацій точкових дефектів, які формуються при заданих технологічних умовах.

4.2 Вирощування монокристалів твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$)

Відомо, що твердий розчин заміщення $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ існує у всьому інтервалі концентрацій [288]. Для синтезу шихти були використані оксиди PbO кваліфікації "ОС.Ч." і WO_3 або MoO_3 , кваліфікації "Ч.Д.А.", взяті в стехіометричному співвідношенні. Суміш була ретельно перемішана в барабані з органічного скла, протягом 24 годин. Для більш ретельної

гомогенізації в барабан завантажувалися кульки з агату. Після ретельного перемішування суміш оксидів PbO-WO₃ (MoO₃) завантажувалася в платиновий тигель. Термообробку сумішей проводили в безградієнтній печі з омічним нагріванням.

Процес утворення сполук PbWO₄ і PbMoO₄ протікає згідно з відповідними хімічними реакціями:



Синтез проводили при температурі 700°C і 650°C відповідно для PbWO₄ і PbMoO₄ протягом 5 годин. Швидкість нагрівання та охолодження, як правило, була 50 град/г. Такі умови синтезу були використані на основі досліджень залежності кількості вступу в реакцію WO₃ (MoO₃) від температури.

Для зменшення випаровування слід уникати перегріву розплаву при плавленні, необхідно знижувати температурний градієнт уздовж кристалізаційного вузла, а також збільшити тиск в ростовий камері.

При проведенні експериментів по вирощуванню кристалів твердих розчинів PbW_{1-x}Mo_xO₄ для порівняння характеристик також були вирощені ізоструктурні кристали вольфрамату та молібдату свинцю. Технології вирощування цих кристалів детально викладені в роботах [79, 155].

Кристали PbWO₄ і PbMoO₄ були вирощені для використання в якості сировини в технологічному процесі вирощування кристалів твердих розчинів PbW_{1-x}Mo_xO₄. Їх розміри складали: діаметр до 35 мм і довжина до 200 мм. Для цього були використані тиглі об'ємом 700-800см³. Вирощування проводилось в атмосфері азота, швидкість витягування v - 3 мм/г, швидкість обертання ω - 20-30 хв.⁻¹, температурні градієнти dT/dz° - 70 °C/см.

Для вирощування кристалів твердих розчинів PbW_{1-x}Mo_xO₄ (x=0,2, 0,5 і 0,8) були використані вирощені кристали PbWO₄ і PbMoO₄, взяті у

відповідному співвідношенні для твердого розчину. Це було зроблено з метою поліпшення якості кристалів при використанні сировини, яка пройшла дві кристалізації. Такий підхід дозволив знизити концентрацію неконтрольованих домішок в кристалах твердих розчинів. Дані про вміст неконтрольованих домішок наведені в таблиці 4.2. Подвійна перекристалізація сировини (вирощування спочатку кристалів $PbWO_4$ і $PbMoO_4$, а потім використання їх для вирощування кристалів твердих розчинів $PbW_{1-x}Mo_xO_4$) значно покращувала якість кристалів. Але, не дивлячись на те, що концентрація домішок, таких як Fe, Cu і інших, значно зменшилась, кристали $PbW_{1-x}Mo_xO_4$ мали слабе жовте забарвлення, що було пов'язано з утворенням центрів забарвлення на основі свинцю з ефективним зарядовим станом більше «+2» [289]. Для уникнення цього в шихту твердих розчинів додавалися домішки Y та Nb. Домішки вводили безпосередньо в сировину у вигляді оксидів.

Таблиця 4.2 - Вміст мікродомішок в шихті і кристалах $PbW_{1-x}Mo_xO_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$).

	Шихта		1-а кристалізація ²		2-а кристалізація ³	
Вміст ¹ мікродомішок, мас. %.	Fe	$3 \cdot 10^{-3}$	Fe	$7 \cdot 10^{-4}$	Fe	$4 \cdot 10^{-4}$
	Cu	$3 \cdot 10^{-4}$	Cu	$1 \cdot 10^{-4}$	Cu	$5 \cdot 10^{-5}$
	Al	$3 \cdot 10^{-4}$	Al	$1 \cdot 10^{-4}$	Al	$1 \cdot 10^{-4}$
	Mg	$1 \cdot 10^{-4}$	Mg	$1 \cdot 10^{-4}$	Mg	$1 \cdot 10^{-4}$

¹ – Вказані верхні межі концентрацій неконтрольованих домішок для трьох складів кристалів $PbW_{1-x}Mo_xO_4$.

² – Вміст домішок в кристалах $PbWO_4$ і $PbMoO_4$

³ – Вміст домішок в кристалах твердих розчинів $PbW_{1-x}Mo_xO_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$) при використанні попередньо вирощених кристалів $PbWO_4$ і $PbMoO_4$.

В таблиці 4.3 представлені дані про режими вирощування монокристалів $PbW_{1-x}Mo_xO_4$ методом Чохральського і режими постростового відпалу.

Таблиця 4.3 - Умови вирощування кристалів $PbW_{1-x}Mo_xO_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$).

	Атм.	Режими вирощування			Відпал, °С
		$dT/dz, ^\circ C/cm$	$v, mm/\Gamma$	$\omega, хв.^{-1}$	
$PbW_{1-x}Mo_xO_4$	N_2	50-70	3	20-30	850-900 (повітря)

Для зняття термічних напружень термообробка вирощених кристалів проводилася в повітряному середовищі. Після відпалу колір кристалів не змінювався, вони були набагато менше напружені і при механічній обробці не розтріскувалися. Після відділення верхнього та нижнього конусів, відпалені кристали мали чітку коноскопічну картину. Розбіжність ізогір не перевищувала 30-35 кутових хвилин. Це вказувало на відсутність значних термічних напружень. Такі кристали добре піддавалися механічній обробці та виготовленню з них зразків для досліджень. Режими термообробки наведені в таблиці 4.3. Швидкості нагріву і охолодження були не більше 50 град/г.

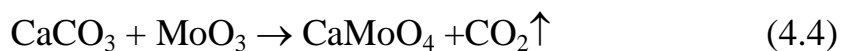
4.3 Вирощування монокристалів $SrWO_4$ і $CaMoO_4$.

Кристали $SrWO_4$ і $CaMoO_4$ були вирощені методом Чохральського із іридієвих тиглів на автоматизованій установці «Кристал 3М».

Для синтезу шихти були використані вихідні компоненти $CaCO_3$ (99,99%), $SrCO_3$ (99,99%), WO_3 (99,99%) та MoO_3 (99,95%). Для компенсації втрат внаслідок випаровування розплаву під час росту кристала до суміші вихідних компонент додавалось 1 мас.% WO_3 (99,99%) або MoO_3 понад стехіометричного співвідношення $SrWO_4$ та $CaMoO_4$, відповідно.

Твердофазний синтез здійснювався в повітрі згідно з режимами,

наведеними в таблиці 4.4. Формування сполук SrWO_4 та CaMoO_4 здійснювалось за реакціями:



Таблиця 4.4 - Параметри твердофазного синтезу.

	Тривалість, г	Температура, °С	Вміст фази, мас.%
SrWO_4	96	1000	98
CaMoO_4	96	1100	96

Технологічними параметрами росту кристалів були: градієнт температури $dT/dz = 50-70 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$, швидкість обертання $\omega = 20-30 \text{ хв}^{-1}$, швидкість витягування $v = 1-3 \text{ мм/год}$. Ріст проводився на орієнтовані затравки вздовж напрямку $[001]$. Вирощені монокристали мали діаметр до 20 мм і довжину до 100 мм (рисунок 4.1).

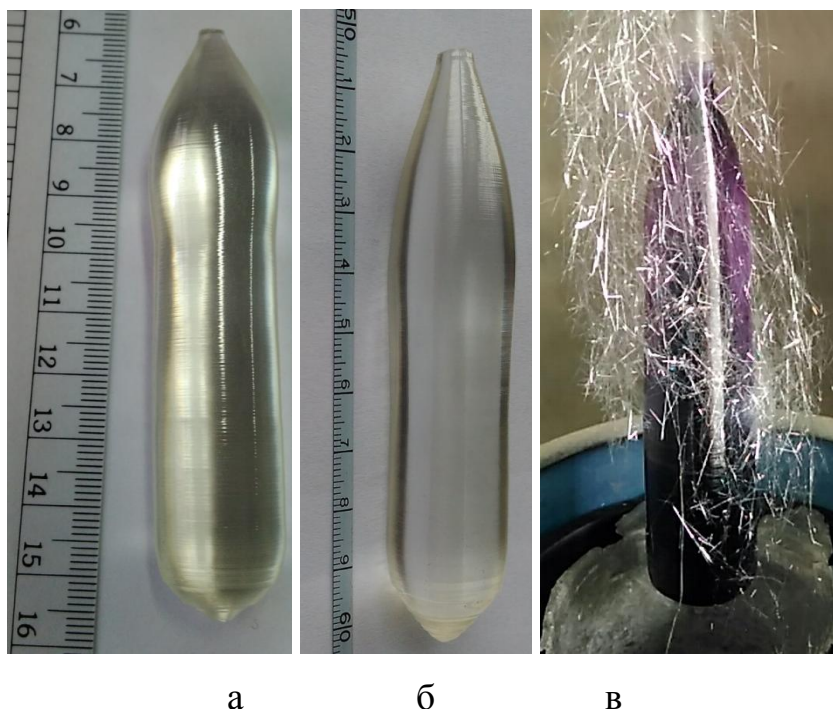


Рисунок 4.1 – Загальний вид монокристалів:

а - SrWO_4 , б - CaMoO_4 , в - $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$.

Фронт кристалізації в процесі вирощування підтримувався опуклим. Вирощені монокристали були вільними від домішкових фаз і макродефектів (газових бульбашок, тріщин, включень матеріалу тигля). За даними хімічного аналізу, загальна концентрація неконтрольованих домішок у кожному кристалі не перевищувала 3-5 мас.%. Монокристали SrWO_4 і CaMoO_4 були відпалені при температурі 1000 °C в повітряній атмосфері.

На рисунку 4.1в представлено монокристал $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$ сфотографований в ростовій камері відразу після вирощування. Він був покритий «туманом» білого нальоту у вигляді монокристалічних голок і стрічок із компонентів розплаву. За даними рентгеноструктурного аналізу «туман» складається з монокристалів оксиду молібдену MoO_3 .

Однією з проблем при вирощуванні кристалів вольфраматів та молібдатів є випаровування оксидів вольфраму та молібдену, відповідно, що призводить до відхилення від стехіометричного складу. Одне з рішень цієї проблеми – це ріст кристалів із розплавів, збагачених оксидами вольфраму та молібдену. Як правило, в розплав додають ~ 1 мас.% надлишку оксиду вольфраму (молібдену).

Слід зазначити, що в монокристалах молібдатів, вирощених із збагачених оксидом молібдену розплавів, все рівно спостерігаються вакансії молібдену. Друге рішення проблеми, пов'язано з мінімізацією випаровування розплаву і полягає в тому, що ріст кристалів проводять в таких умовах, щоб діаметр кристала був близький до діаметра тигля. В такому випадку не покрита поверхня розплаву кристалом є мінімальною, що зменшує випаровування розплаву. Нами були застосовані обидва підходи при вирощуванні кристалів монокристалів SrWO_4 і CaMoO_4 .

Для мінімізації термонапружень після вирощування, монокристалічні були видержували над розплавом протягом 2 годин і охолоджували до кімнатної температури протягом 24 годин. Крім того, кристали відпалювали в повітрі при 1000°C протягом 12 годин при швидкості нагрівання/охолодження 30 °C/година.

4.4 Точкові дефекти в кристалах твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, PbWO_4 і PbMoO_4 .

З точки зору застосування і дослідження матеріалів для лазерної та сцинтиляційної техніки основними характеристиками кристалів є поглинання і люмінесценція, які обумовлюються природою і характером оптичних центрів, які формуються в кристалах. Задача може ускладнюватися тим, якщо в кристалах присутні елементи які можуть змінювати зарядовий стан. Зарядовий стан конкретного елемента буде визначатися також ступенем заповнення кристалографічних позицій в решітці і окислювально-відновлювальними властивостями середовища, в якому було вирощено кристал і проходила його термообробка.

Реальні кристали містять різного роду дефекти, перш за все, точкові: вакансії катіонів та аніонів; міжвузельні атоми; домішкові іони і домішкові радикали; агрегати вакансій і домішок. Залежно від енергетичних переваг серед них можуть створюватися подвійні дефекти: вакансії катіонів та аніонів (дефекти по Шотки) і міжвузельні катіони або аніони з вакансією на місці нормального розміщення цих катіонів або аніонів (дефекти по Френкелю).

Відомо, що ефективність ВКР перетворення суттєво підвищується із зростанням інтенсивності накачування. Це обумовлює високі вимоги до променевої міцності кристалів. В свою чергу на променеву міцність впливають фактори, пов'язані з зарядовою компенсацією та рівнем внутрішніх механічних напруг, які створюються в процесі неізовалентного заміщення іонами Nd^{3+} катіонів кристалічної матриці. Бажаним для лазерної генерації є використання кристалів з одним типом оптичних центрів. Наявність декількох центрів може призводити до лазерної емісії на різних довжинах хвиль з різними порогоми генерації та міжцентровим переносом енергії. Тому, в цьому розділі представлені результати досліджень кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 та їх твердих розчинів методами порошкової, монокристалічної рентгенівської та нейтронної дифракції.

4.4.1 Методи та обладнання для дослідження кристалічної структури і дефектів.

Зразки вирощених кристалів досліджувалися при кімнатній температурі методом порошкової рентгенівської дифракції (RM) за допомогою дифрактометра HZG-4 (плоский графітовий монохроматор) з використанням випромінювання CuK_α в інтервалі кутів 15° - 140° . Для запобігання впливу орієнтації кристалітів зразки оберталися. Попередня обробка даних рентгенівської порошкової дифракції була проведена за допомогою програмного пакету FullProf-2007 [290]. Якісний фазовий аналіз, проведений із застосуванням автоматичного пошуку PCPDFWIN бази даних PDF-2, підтвердив, що всі зразки були однофазними. Всі розрахунки були проведені методом Рітвельда (RM) за допомогою програми DBWS - 9411 [291].

Рентгенівський дифракційний аналіз (XDA) зразків розміром $0,1 \times 0,1 \times 0,1 \text{ мм}^3$ був виконаний за допомогою монокристалічного дифрактометра «STOE Stadi Vari PILATUS 100K» (MoK_α). Попередню обробку даних проводили за допомогою пакету програм WinGX [292] з поправкою на поглинання (MULTISCAN). Дослідження були проведені на обладнанні Московського державного університету тонких хімічних технологій ім. М.В.Ломоносова (Москва, Росія).

Аналіз нейтронної дифракції (NDA) зразків розміром $5 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$ був проведений за допомогою чотирьохкружного монокристалічного дифрактометра при кімнатній температурі, встановленого на джерелі 5C2 реактору «Orphee» (LLB, Франція, $\lambda = 0,83 \text{ \AA}$). Кристалічні структури всіх зразків були уточнені методом найменших квадратів в ізотропному та анізотропному наближенні для всіх атомів за допомогою програмного забезпечення SHELXL-97 [293] з урахуванням кривих атомного розсіювання для нейтральних атомів. Методика докладно описана в [294, 295].

4.4.2 Точкові дефекти в кристалах PbWO_4 і PbMoO_4 .

Кристали вольфрамату свинцю PbWO_4 і PbMoO_4 утворюють кристалічну решітку, яка належить до тетрагональної сингонії, пр. гр. $I4_1/a$ [296]. Ці сполуки відносяться до структурного типу мінералу “шеєліт”. Кристалічну основу цих кристалів складає трьохмірний каркас, утворений зигзагоподібними ланцюжками поліедрів свинцю. Свинець координований восьмию атомами кисню, вольфрам (молібден) – чотирьма. Поліедри свинцю поєднуються по боковим ребрам у спіралі навкруг $[001]$. Між кожною парою поліедрів знаходяться поодинокі, не пов’язані поміж собою ортотетраедри WO_4 (MoO_4) (рис. 4.2а).

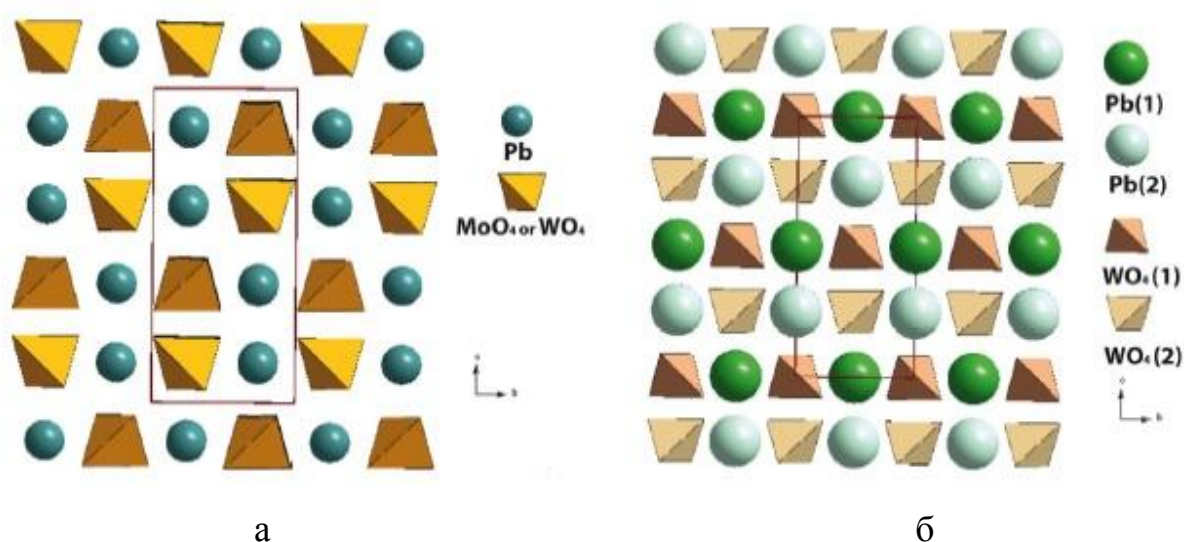


Рисунок. 4.2 - а- регулярна структура кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 ;

б- структура кристала PbWO_4 зі зміненою просторовою групою.

Таблиця 4.5 - Параметри елементарної комірки кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 визначених методами RM, XDA і NDA.

	Параметри елементарної комірки a і c, Å		
	RM	XDA	NDA
PbWO_4	5,46011(9)	5,4579(5)	5,4609(2)
	12,0421(3)	12,0540(2)	12,0410(4)
PbMoO_4	5,4382(4)	5,4282(2)	5,4317(4)
	12,1107(6)	12,0595(7)	12,0946(6)

Параметри елементарної комірки кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 визначених методами RM, XDA і NDA представлені в таблиці 4.5. Згідно даним таблиці 4.5, для кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 спостерігається кількісна відповідність між параметрами елементарної комірки визначених методами RM, XDA і NDA.

За результатами вимірювань були уточнені склади вирощених кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 , які представлені в таблиці 4.6. При дослідженні кристалів PbWO_4 методом XDA було встановлена наявність додаткових рефлексів (~ 50%), які не можна було індексувати в рамках просторової групи $I4_1/a$. Ці рефлекси найкраще відповідали просторовій групі $I\bar{4}$ (рис. 4.2б). В таблиці 4.6 представлені обидва уточнені склади кристалів PbWO_4 , які відповідають просторовим групам $I4_1/a$ і $I\bar{4}$.

Таблиця 4.6 - Склади кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 уточнених методами RM, XDA і NDA.

	Уточнений склад		
	RM	XDA	NDA
PbWO_4	$\text{PbW}(\text{O}_{3,993(7)}\square_{0,007})$	$[\text{Pb}(1)_{0,495(4)}\text{W}(1)_{0,500(4)}]$ $[\text{Pb}(2)_{0,490(4)}\text{W}(2)_{0,495(4)}]$ $(\text{O}(1)_{1,995}\text{O}(2)_{1,975})$ пр. гр. $I\bar{4}$	$\text{PbW}(\text{O}_{3,93(4)}\square_{0,07})$
		$\text{Pb}(\text{W}_{0,996(1)}\square_{0,004})$ $(\text{O}_{3,855(3)}\square_{0,145})$ пр. гр. $I4_1/a$	
PbMoO_4	$(\text{Pb}_{0,989(2)}\square_{0,007})\text{MoO}_4$	$(\text{Pb}_{0,960(1)}\square_{0,040})\text{MoO}_4$	$(\text{Pb}_{0,992(1)}\square_{0,008})\text{MoO}_4$

Параметри елементарної комірки і склади кристалів уточнені різними методами якісно узгоджуються і не суперечать один одному. Всі методи показують існування вакансій свинцю і відсутність вакансій молібдену і кисню. Наявність областей в кристалі з іншою просторовою групою була

вперше описана для кристалів PbWO_4 і не спостерігалася для кристалів PbMoO_4 . Подібні випадки, пов'язані з існуванням в кристалах областей з другою симетрією, спостерігалися для інших кристалів вольфраматів і молібдатів, які належать до структурного типу «шеєліт»: $(\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{WO}_4:\text{Yb}$ [297], $(\text{Li}_{0,5}\text{Yb}_{0,5})\text{MoO}_4$ [298], $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{WO}_4$ [299] та $(\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})\text{MoO}_4:\text{Yb}$ [300]. В нашому випадку можна вважати, що в кристалах PbWO_4 відбувається фазовий перехід типу порядок - безпорядок [301, 302]. Аналіз результатів рентгеноструктурного дослідження великої кількості кристалів родини «шеєліт» з урахуванням умов їх отримання дозволяє виділити наступну тенденцію. Така зміна симетрії може виникнути через наявність кристалографічних позицій, які можуть спільно займати кілька атомів або в результаті співіснування атомів та вакансій. Цей ефект реалізується в додекаедричних позиціях в структурі «шеєліту» [297-300].

4.4.3 Точкові дефекти в кристалах твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$)

Параметри елементарної комірки кристалів твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ в залежності від співвідношення вольфраму та молібдену визначені методами RM, XDA і NDA, наведені в таблиці 4.7 і на рис.4.3.

Таблиця 4.7 - Параметри елементарної комірки кристалів твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$) визначених методами RM, XDA і NDA.

	Параметри елементарної комірки a і c, Å		
	RM	XDA	NDA
$\text{PbW}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_4$	5,4510(2) 12,0801(4)	5,4411(4) 12,0261(12)	5,4468(2) 12,0679(4)
$\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$	5,4483(3) 12,0863(3)	5,4350(5) 12,0926(15)	5,4406(3) 12,0700(3)
$\text{PbW}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_4$	5,4447(4) 12,0789(5)	5,4398(3) 12,0534(9)	5,4296(3) 12,0629(4)

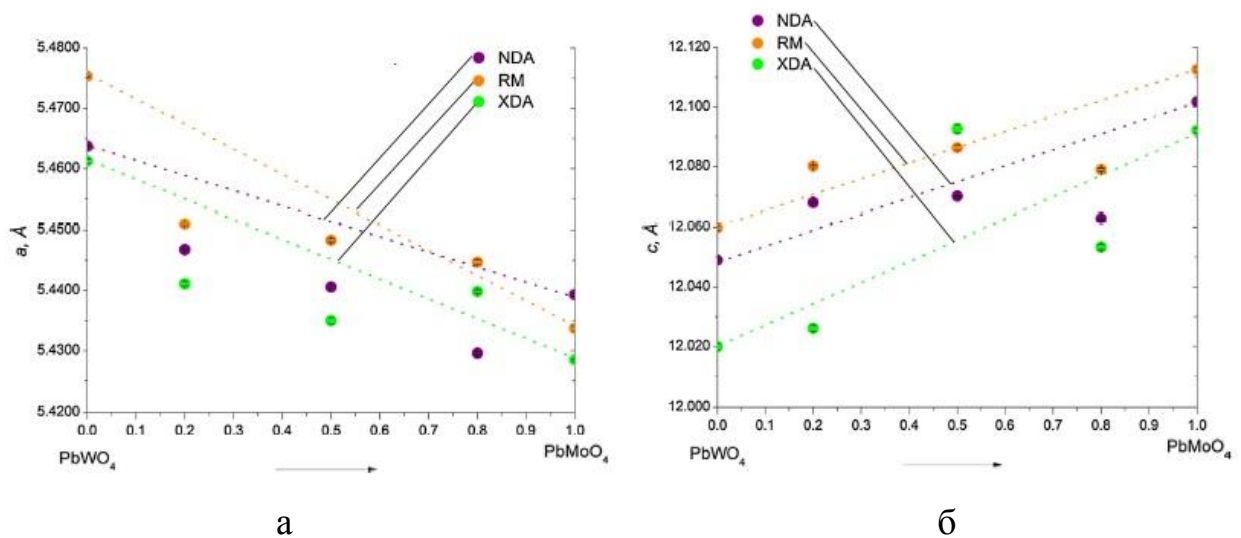


Рисунок 4.3 - Параметри елементарної комірки a і c кристалів твердих розчинів в залежності від співвідношення вольфрамам/молібден.

При зменшенні концентрації молібдену в кристалі відбувається збільшення параметрів a і c . Така зміна параметрів a і c в кристалах твердих розчинів обумовлена зміною міжатомних відстаней $\text{Mo} - \text{O}$ в тетраедрі MoO_4 із-зі різниці іонних радіусів Mo^{6+} (0,41 Å) і W^{6+} (0,44 Å).

Згідно даним, отриманих методами XDA, NDA та RM, уточнені склади кристалів вольфраамату та молібдату свинцю можуть бути записані у виді – $\text{PbW}(\text{O}, \square)_4$ і $(\text{Pb}, \square)\text{MoO}_4$, тобто з урахуванням вакансій O і Pb , відповідно. Тобто, можна виділити дві основні причини, які можуть впливати на поведінку параметрів елементарної комірки a та c кристалів твердих розчинів. Перша - зміна розміру тетраедра MoO_4 при ізоморфному заміщенні атомів молібдену (антибатний тип залежності) та наявність вакансій у додекаедрах (можливе також ізоморфне заміщення атомів в цій кристалографічній позиції) та вакансій кисню (симбатний тип залежності). Безперечно, що превалює один із цих двох факторів. В залежності від методу дослідження, параметри елементарної комірки a і c кристалів твердих розчинів можуть бути описані в лінійному наближенні наступними рівняннями.

Метод RM	$a = 5,4393x + 5,4753(1-x)$	(4.5)
	$c = 12,1126x + 12,0598(1-x)$	(4.6)
Метод XDA	$a = 5,4285x + 5,4612(1-x)$	(4.7)
	$c = 12,1126x + 12,0598(1-x)$	(4.8)
Метод NDA	$a = 5,4337x + 5,4637(1-x)$	(4.9)
	$c = 12,1017x + 12,049(1-x)$	(4.10)

Всі зміни в кристалах можуть бути проаналізовані на основі цих рівнянь. Параметр a елементарної комірки кристалів твердих розчинів зменшується зі збільшенням вмісту Mo ($r_{Mo} < r_W$). Параметр елементарної комірки співпадає з теоретичним значенням для складу $x = 0,5$ і має «позитивне» та «негативне» відхилення від прямої розрахованою згідно, (4.6) і (4.10), відповідно, для кристалів $x = 0,2$ і $x = 0,8$ (рис. 4.3). Параметр елементарної комірки c також зменшується зі збільшенням концентрації молібдену. Таким чином, на основі симбатного типу залежності параметрів елементарної комірки кристалів твердих розчинів отриманий методами NDA та RM, можна зробити висновок, що розміри додекаедрів відіграють головну роль у поведінці параметрів елементарної комірки кристалів твердих розчинів.

Відмінності у залежностях параметрів елементарної комірки отриманих різними методами свідчать про неоднорідність хімічного складу кристалів $PbMo_xW_{1-x}O_4$. На основі кореляції між параметрами елементарної комірки та складом кристалів твердих розчинів можна зробити припущення про існування вакансій кисню. Результати уточнення складів методом XDA підтверджують існування кисневих вакансій (таблиця 4.8), концентрація яких збільшується з ростом концентрації Mo. Склади кристалів твердих розчинів уточнені різними методами не суперечать один одному і підтверджують кореляцію між залежностями параметрів елементарної комірки кристалів і хімічним складом (рис.4.3, таблиця 4.8).

Таблиця 4.8 - Склади кристалів твердих розчинів $PbW_{1-x}Mo_xO_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$) визначених методами RM, XDA і NDA.

X	Уточнений склад		
	RM	XDA	NDA
0,2	$(Pb_{0,988(3)}Y_{0,012})$ $(W_{0,357}Mo_{0,643(9)})O_4$	$(Pb_{0,980}Y_{0,020})$ $([WMo]_{0,96}Nb_{0,04})$ $(O_{3,990}\square_{0,010})$	$(Pb_{0,972}Y_{0,028(4)})$ $(W_{0,361}Mo_{0,599(8)}Nb_{0,04})$ O_4
0,5	$(Pb_{0,979(3)}Y_{0,021})$ $(W_{0,56}Mo_{0,44(8)})O_4$	$(Pb_{0,975}Y_{0,025})$ $([WMo]_{0,945}Nb_{0,055})$ $(O_{3,985(8)}\square_{0,015})$	$(Pb_{0,960}Y_{0,040(4)})$ $(W_{0,519}Mo_{0,441(8)}Nb_{0,04})$ O_4
0,8	$(Pb_{0,962(3)}Y_{0,038})$ $(W_{0,813}Mo_{0,187(8)})O_4$	$(Pb_{0,930}Y_{0,070})$ $([WMo]_{0,85}Nb_{0,15})$ $(O_{3,960}\square_{0,040})$	$(Pb_{0,950}Y_{0,050(8)})$ $(W_{0,719}Mo_{0,181(8)}Nb_{0,100})$ $(O_{3,980(10)}\square_{0,020})$

4.5 Методика виготовлення зразків.

Технологія виготовлення елементів для ВКР конверторів (вольфраматів, молібдатів) та активних елементів лазерів (боратів, ванадатів) була розроблена на стандартному устаткуванні з урахуванням особливостей механічних характеристик кристалів (твердість, в'язкість руйнування та інші).

Визначені операції технологічного процесу механічної обробки кристалів. Основні з них: поперечна та повздовжня порізка монокристалів; кругління бокової поверхні заготовки; шліфування торцевих поверхонь; полірування торцевих поверхонь; контроль поверхонь, які обробляються. В таблиці 4.9. представлені основні етапи робіт і перелік устаткування для механічної обробки кристалів.

Таблиця 4.9 - Найменування етапів робіт і устаткування для виготовлення елементів.

Найменування етапів	Обладнання
Механізоване різання монокристалів	Верстат П633.00.000
Шліфування заготовок в обоймі	Верстат доводочний СД-3
Шліфування торців заготовок	Верстат доводочний СД-120 Верстат поліровально-доводочний 4ПД-200
Механізоване шліфування торців заготовок	Універсальний кругло-шліфувальний верстат 3А10П

На приведеному устаткуванні відпрацьовані технологічні режими виготовлення нелінійно-оптичних та лазерних елементів різних типорозмірів.

Різання кристалів у повздовжньому та поперечному напрямку, а також групова обробка активних елементів, забезпечувала відхилення від рівнобіжності торців елементів відносно один одного не більше 15" та перпендикулярності бокової поверхні елемента відносно торців не більш 30'.

Відпрацьовані режими кожної операції: частота обертання інструменту, швидкість подачі заготовок, сила тиску при поліруванні та інші. Зокрема, полірування торцевих поверхонь заготовок активних елементів у блоці проводилося на станку 4ПД-200 на планшайбі із дюралюмінію, на яку тонким шаром наносилася суспензія алмазного порошку АСМ 1/0 у годинниковому маслі. На планшайбі розміщували блок із заготовками і проводили полірування у таких режимах:

частота обертання інструменту - $10 \div 20 \text{ мин}^{-1}$;

кількість подвійних рухів каретки у хвилину - $35 \div 45$ разів;

тиск на блок із заготовками - $0,5 \div 0,8 \text{ кг/см}^2$;

контроль поверхонь - через кожні 60 хвилин.

Ця операція забезпечує отримання полірованих поверхонь з такими параметрами:

чистотою Р-1V класу відповідно «ГОСТ 11141-76»;

шорсткість R_z від 0,05 до 0,025 мкм;

відхиленням форми поверхні $N=0,3$;

$\Delta N=0,3$ «ГОСТ 2.412-68».

Контроль якості виготовлення елементів, які обробляються здійснювався наступними методами:

1. шорсткість поверхні торців R_z за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4;
2. відхилення форми поверхні за допомогою інтерферометра ІТ-100, або пробного скла;
3. геометричні розміри за допомогою мікрометра та оптичного кутометра;
4. відхилення від рівнобіжності торцевих поверхонь за допомогою гоніометра-спектрометра ГС-5;
5. відхилення форми шліфованої поверхні за допомогою стандартизованої лінійки.

Непаралельність торців і знімання матеріалу при шліфуванні на заготовках контролювалося відповідно до технологічної інструкції. Допустима непаралельність - не більше 0,01 мм, зняття шару - не менше 1,05 мм. Контроль довжини проводився після обробки порошком М40, а на наступних переходах індикатором по величині знімання.

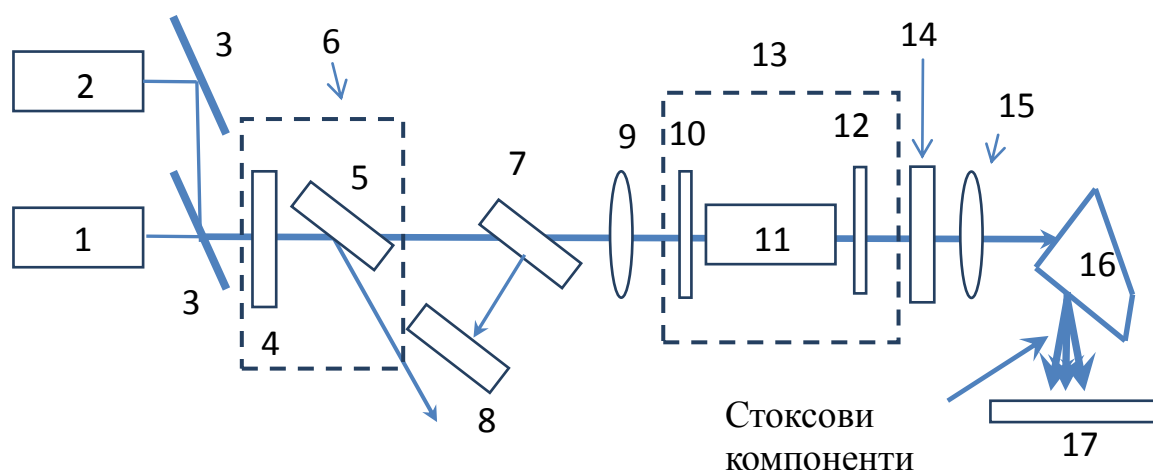
По даній методиці із вирощених монокристалів боратів і ванадатів були виготовлені лазерні активні елементи різних типорозмірів: діаметром 4; 5; 6; 8 мм і довжиною 40; 50; 60; 80 мм. На цих елементах проведені дослідження КР і лазерних параметрів. Для дослідження КР в ванадатах, вольфраматах і молібдатах були виготовлені елементи в формі правильних паралелепіпедів з наступними розмірами $5 \times 5 \times 5$ мм³. Розроблена методика механічної обробки кристалів дозволила виготовляти активні елементи у відповідності до заданих технічних вимог.

4.6 Раманівське розсіювання в кристалах SrWO_4 , CaMoO_4 , і $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$

4.6.1 Методика та обладнання для вивчення спектрів КР

Схема експериментальної установки для дослідження ВКР перетворення представлена на рисунку 4.4. Установка створена в Інституті фізики ім. Б.І.Степанова НАН Білорусі (м.Мінськ, Білорусь).

При розкладанні розсіяного випромінювання дифракційною решіткою 2400 шт/мм монохроматора-спектрографа MS3504 і з CCD-камерою Spec-10:256, спектральне розрізнення становило близько $1,5 \text{ см}^{-1}$. Зразки збуджувалися лінійно поляризованим випромінюванням аргонного лазера з довжиною хвилі 514,5 нм і потужністю $\sim 60 \text{ мВт}$, який працював в безперервному режимі.



1 - Nd:YAG лазер накачування; 2 - юстувальний гелій-неоновий лазер; 3 - поворотні дзеркала; 4 - пластина $\lambda/2$; 5 - поляризатор; 6 - система керування інтенсивністю променя накачування; 7 - оптична пластина для реєстрації енергії пучка накачування; 8-піроелектричний детектор PE-10; 9 - фокусуєча лінза; 10 - вхідне дзеркало ВКР-перетворювача; 11 - зразок ВКР-кристала; 12 - вихідне дзеркало ВКР-перетворювача; 13 - ВКР-перетворювач; 14 - фільтр-зеркало (відбиває пучок, накачки і пропускає стоксові компоненти); 15 - коліматорна лінза; 16 - призма Пелин-Брока; 17 - екран.

Розсіяне випромінювання фокусувалося двохлінзовим об'єктивом, між лінзами якого містився тонкоплівковий поляризатор, і через нотч-фільтр зі стоп-зоною 514 нм подавалося на вхідну щілину, шириною 200 мкм. Спектри КР реєструвалися в інтервалі частотних зсувів 300 - 1000 см^{-1} так, що одна з кристалографічних вісей співпадала з напрямком поляризації падаючого променя, а для розсіяного світла фіксувалися дві компоненти з поляризацією паралельною і перпендикулярною до напрямку падаючого променя. Зразки для досліджень кристалів CaMoO_4 і SrWO_4 мали форму правильних паралелепіпедів орієнтованих по кристалографічним вісям.

4.6.2 КР в кристалах SrWO_4 і CaMoO_4

Зареєстровані максимуми в спектрах КР (рис. 4.5 і 4.6) кристалів CaMoO_4 і SrWO_4 добре узгоджуються з літературними даними [303-307]. Спектри КР кристалів CaMoO_4 і SrWO_4 подібні [303, 304]. Це вказує на слабкий зв'язок між аніонною групою $[\text{XO}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$) і решіткою, і дозволяє розділити коливання на зовнішні і внутрішні. До внутрішніх коливань відноситься рух відносно нерухомого центру мас іона $[\text{XO}_4]^{2-}$. Ці коливання знаходяться в діапазоні частот 700 - 1000 см^{-1} , а до зовнішніх - рух самого іона, як цілої одиниці. Ці коливання розташовані в області від 100 до 500 см^{-1} .

В спектрах КР кристала CaMoO_4 (рисунок 4.5) смуги з частотами 393 (B_g) і 404 (E_g) см^{-1} відповідають асиметричному вигину зв'язку аніонної групи $[\text{MoO}_4]^{2-}$ - або коливанню ν_4 , розщеплення якого залежить від напрямку поляризації падаючого випромінювання.

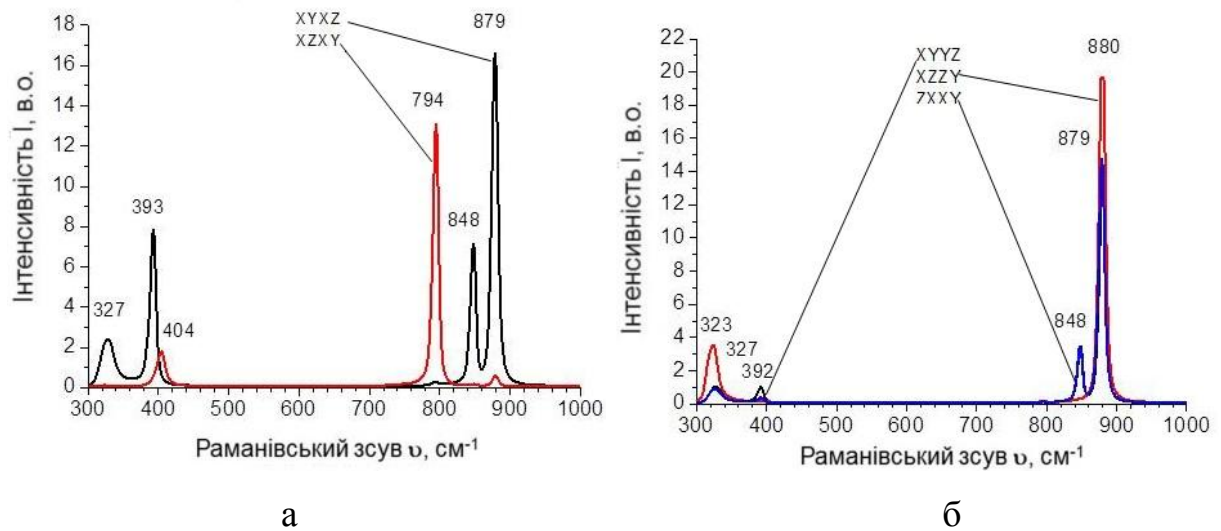


Рисунок 4.5 – Спектри КР кристала CaMoO_4 , для різної поляризації: π – поляризація (а) і σ – поляризація (б).

Смуга 327 см^{-1} є суперпозицією перекриваючих коливань 318 см^{-1} для $\nu_4(E_u)$ і 333 см^{-1} кутового вигину зв'язку $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ $\nu_2(A_g)$. Смуги $794(E_g)$ і $848(B_g)\text{ см}^{-1}$ відносяться до асиметричного вигину зв'язку $\text{Mo}-\text{O}$ (ν_3). Симетричне розтягнення цього зв'язку $\nu_1(A_g)$ проявляється у вигляді інтенсивної смуги на частоті близько 879 см^{-1} . Порівняння спектрів, отриманих для конфігурацій збудження-спостереження $X(YY)Z$ і $Z(XX)Y$ показує різницю в інтенсивності розсіювання піку 392 см^{-1} і рівні інтенсивності інших піків. Це говорить про їх неповну поляризацію. Повністю поляризований пік 794 см^{-1} є домінуючим при збудженні випромінюванням поляризованим перпендикулярно вісі z . А пік 880 см^{-1} домінує, коли поляризація лазерного випромінювання паралельна цій вісі.

Аналогічний характер, описаний вище, мають спектри КР кристала SrWO_4 (рисунок 4.6). Смуги $838(B_g)$ і $799(E_g)\text{ см}^{-1}$ відносяться до асиметричного вигину зв'язку $\text{W}-\text{O}$ (ν_3). Інтенсивна смуга на частоті 921 см^{-1} відповідає симетричному розтягуванню зв'язку $\nu_1(A_g)$. Смуги з частотами $372(B_g)$ і $381(E_g)\text{ см}^{-1}$ відповідають асиметричному вигину зв'язку $\text{W}-\text{O}$ (ν_3). Як і в разі кристала CaMoO_4 , розщеплення коливання ν_4 залежить від

напрямку поляризації падаючого випромінювання. Смуга 338 см^{-1} відповідає симетричним згинанням $\nu_2(A_g)$ ланцюжка W–O–W.

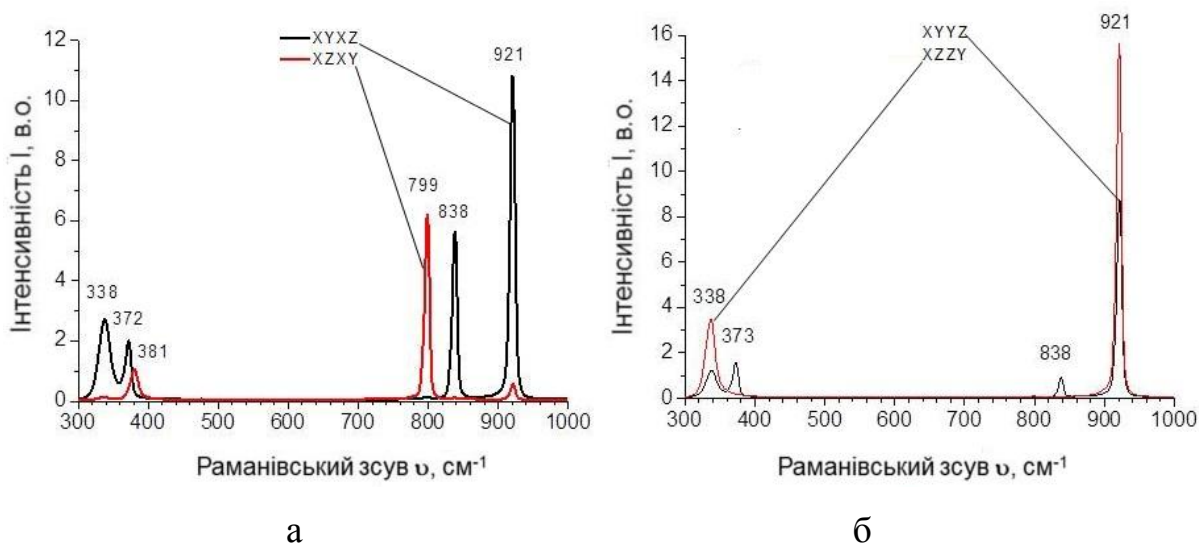


Рисунок 4.6 – Спектр КР кристала SrWO₄ для різної поляризації: π – поляризація (а) і σ – поляризація (б).

Коливання з частотами близько 799 , 372 і 381 см^{-1} є повністю поляризованими. В же той час, як коливання поблизу 338 , 838 і 921 см^{-1} проявляються при будь-якій поляризації, але з різною інтенсивністю. Різниця в частотах коливань $\nu_1(A_g)$ в вимірних спектрах і в даних робіт [308-310] може означати, що є відмінності у формі тетраедрів $[WO_4]^{2-}$ в дослідженому зразку і в кристалах, спектри яких представлені в [303, 306].

Незважаючи на близькість порогів руйнування і ВКР-генерації в кристалі SrWO₄ отримано випромінювання не тільки першої, але другої і третьої стоксових компонент.

4.6.3 ВКР в кристалах PbW_{0,5}Mo_{0,5}O₄ при зовнішньому накачуванні пікосекундними імпульсами

Дослідження ВКР в кристалі PbW_{0,5}Mo_{0,5}O₄ було проведено з використанням імпульсного лазера YAG:Nd з тривалістю імпульсів 18 нс

(Чеський технічний університет, м.Прага, Чехія). Обладнання та методика дослідження ВКР в кристалах детально описані в роботі [311].

Із рис.4.7 видно, що при накачуванні зовнішнім лазером з довжиною хвилі $\lambda=1064$ нм (енергія імпульсу $E = 1,42$ мДж) в кристалі PbMoO_4 спостерігали генерацію першої, другої та третьої стоксових компонент на довжинах хвиль $\lambda_1=1173$ нм, $\lambda_2=1306$ нм и $\lambda_3=1473$ нм, що відповідає комбінаційному зміщенню частоти $\nu_R = 869$ см^{-1} [2]. Слід зазначити, що генерація третьої стоксової компоненти на довжині хвилі $\lambda_3=1473$ нм відбувалася при енергії $E = 1,42$ мДж, яка знаходиться поблизу енергії оптичного пробою кристала.

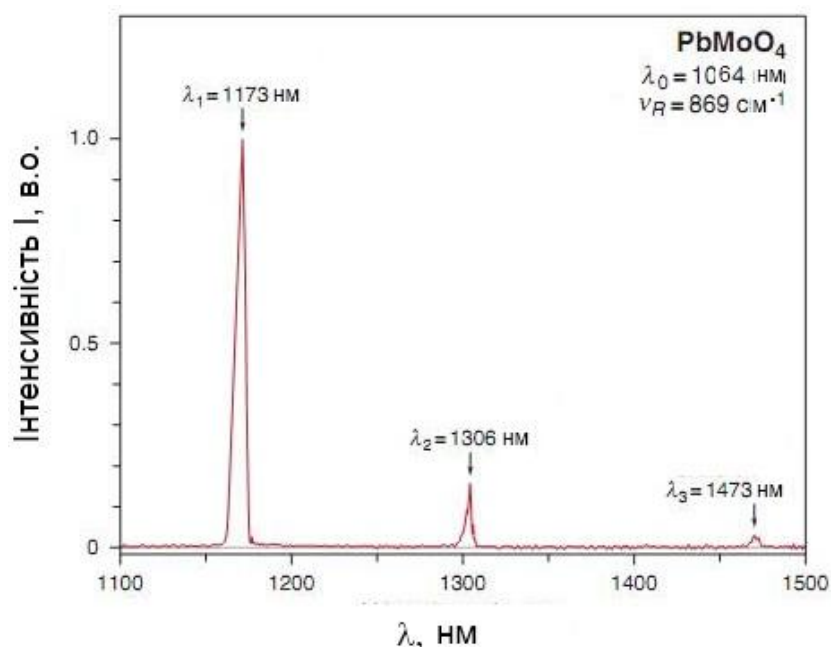


Рисунок 4.7 - Спектр ВКР генерації монокристалу PbMoO_4 .

Спектри ВКР генерації кристала твердого розчину $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$ для двох енергій імпульсу накачування ($E = 0,87$ і $1,42$ мДж) приведені на рис. 4.8.

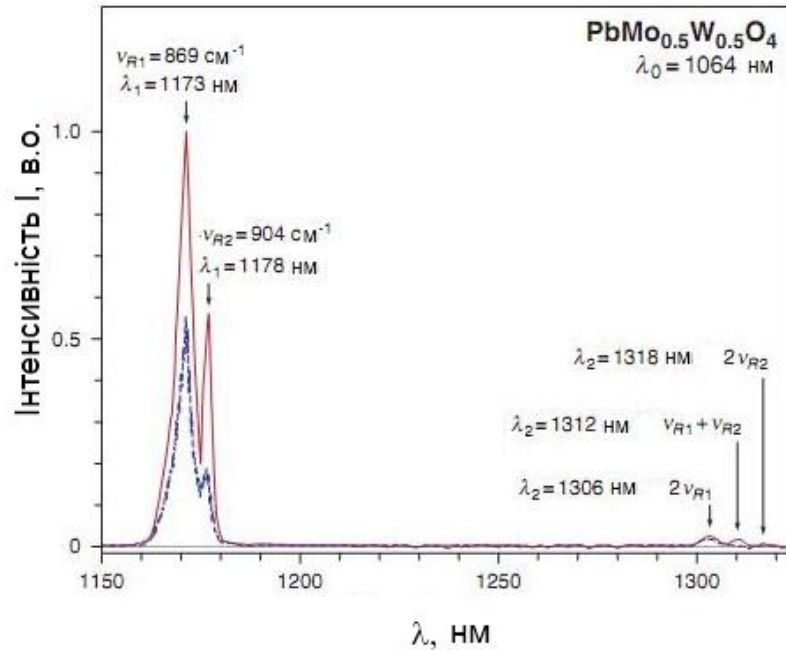


Рисунок 4.8 - Спектр ВКР генерації монокристалу $\text{PbW}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4$.

В кристалі твердого розчину $\text{PbW}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4$ форма першої стоксової компоненти складається з двох піків. Перший пік ($\lambda = 1173$ нм), як і в кристалі PbMoO_4 , відповідає комбінаційному зсуву частоти $\nu_{R1} = 869$ cm^{-1} , а другий пік ($\lambda = 1178$ нм) відповідає комбінаційному зсуву частоти $\nu_{R2} = 904$ cm^{-1} , як і в кристалі PbWO_4 [2]. Видно, що пік, обумовлений зсувом частоти на коливаннях молібдатної групи ($\lambda = 1173$ нм) істотно вище. Це пояснюється більшою величиною ВКР-посилення молібдату свинцю в порівнянні з вольфрамом свинцю [2]. Тому інтенсивність лінії другої стокової компоненти ($\lambda = 1306$), обумовленої зсувом $\nu_{R1} = 869$ cm^{-1} на коливаннях молібдатної групи, вища ніж інтенсивність другої стокової компоненти ($\lambda = 1318$ нм), обумовленої зсувом $\nu_{R1} = 904$ cm^{-1} на коливаннях вольфраматної групи.

Якщо друга стокова компонента ($\lambda = 1306$ нм) обумовлена зсувом $\nu_{R1} = 869$ cm^{-1} на коливаннях молібдатної групи, а друга стокова компонента ($\lambda = 1318$ нм) обумовлена зсувом $\nu_{R1} = 904$ cm^{-1} на коливаннях вольфраматної групи, то пік $\lambda = 1312$ нм відповідає частотному зсуву ($\nu_{R1} + \nu_{R2}$).

Із рис. 4.8 видно, що інтенсивність піку з довжиною хвилі $\lambda = 1178$ нм при $E = 1,42$ мДж близька до інтенсивності піку з довжиною хвилі $\lambda = 1173$

нм при $E = 0,87$ мДж, тому при $E = 1,42$ мДж спостерігається поріг комбінаційно-параметричної генерації на довжині хвилі $\lambda=1318$ нм так само, як при $E = 0,87$ мДж спостерігався поріг комбінаційно-параметричної генерації на довжині хвилі $\lambda=1306$ нм [312].

Необхідно відмітити, що для кристала $PbW_{0,5}Mo_{0,5}O_4$ вперше була отримана багатохвильова Раманівська генерація, що обумовлено наявністю вольфраматної та молібдатної груп у складі кристала. Променева міцність кристала твердого розчину $PbW_{0,5}Mo_{0,5}O_4$ складала 40 гВт/см² при тривалості імпульсів 18 пс, що в $1,3$ вище ніж для кристалів $PbMoO_4$.

4.7 Висновки до розділу 4

1. Методом Чохральського вирощені кристали $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$), SrWO_4 і CaMoO_4 , придатні для виготовлення елементів ВКР лазерів. Для підвищення структурної якості в технології вирощування монокристалів твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ запропоновано в якості вихідної сировини використання попередньо вирощених кристалів PbWO_4 та PbMoO_4 .
2. Методами рентгенівської та нейтронної дифракції досліджена структура монокристалів PbWO_4 та PbMoO_4 . Встановлено, що в кристалах PbWO_4 присутні вакансії кисню, а в кристалах PbMoO_4 - вакансії свинцю. Упорядкування вакансій кисню в кристалі PbWO_4 призводить до утворення областей в кристалі з просторовою групою $I \bar{4}$ на відміну від просторової групи $I4_1/a$ регулярного кристала.
3. Методами рентгенівської та нейтронної дифракції досліджена структура монокристалів твердих розчинів вольфрамату та молібдату свинцю $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,2, 0,5$ і $0,8$). Встановлено існування кисневих вакансій, концентрація яких збільшується з ростом концентрації Мо.
4. Визначені, проаналізовані та ідентифіковані лінії в спектрах КР кристалів SrWO_4 і CaMoO_4 . В кристалах SrWO_4 отримано випромінювання першої, другої і третьої стоксових компонент.
5. При накачуванні пікосекундними імпульсами в кристалі $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$ отримана мультистоксова генерація на довжинах хвиль першої і другої стоксових компонент внаслідок перетворення випромінювання на коливаннях вольфраматної та молібдатної груп .
6. Ширини ліній КР на напіввисоті кристалів SrWO_4 , CaMoO_4 є типовими для оксидних ВКР конверторів. Завдяки наявності в спектрах КР інтенсивних коливань з великими ширинами на напіввисоті ці монокристали представляють інтерес для ВКР-перетворення лазерного випромінювання з піко - і фемтосекундною тривалістю імпульсів.

РОЗДІЛ 5

Вирощування монокристалів складних оксидів для використання в сцинтиляційній техніці та ядерній фізиці

Розроблені фізико-технологічні основи отримання гама лазерних та нелінійно-оптичних оксидних кристалів (боратів, вольфраматів, молібдатів), які описані в розділах 2 і 4, успішно були застосовані для рішення задач створення приладів сцинтиляційної техніки та ядерної фізики. Так використовуючи удосконалення установок для вирощування монокристалів методом Чохральського, розроблені кристалізаційні вузли, обладнання і технологічні прийоми вирощування були застосовані для вирощування кристалів з високими функціональними характеристиками таких складів: CdWO_4 , PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$. На основі кристалів CdWO_4 створено ряд приладів нового покоління сцинтиляційної техніки. Кристали PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ продемонстрували ефективність використання в якості сцинтиляційних болометрів для досліджень ядерної фізики. Результати по цьому напрямку опубліковані в [3-6, 10, 12, 24, 31, 32, 35, 41, 45-47, 51, 52].

5.1 Сцинтиляційні характеристики боратних кристалів

Враховуючи високе значення перерізу захоплення теплових нейтронів ізотопом ^{10}B (3800 барн) і високий сумарний енергетичний вихід (2,78 MeV) реакції $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, боратні кристали представляють інтерес для сцинтиляційних детекторів нейтронів.

Незважаючи на те, що кристали LiB_3O_5 і $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ відомі давно і використовуються в оптиці в якості нелінійно-оптичних перетворювачів, в літературі була відсутня інформація про їх сцинтиляційні характеристики і можливість використання в якості сцинтиляційних детекторів нейтронів. Обидва кристали LiB_3O_5 і $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ вирощуються методом із розчину в розплаві (TSSG), який характеризується низькими швидкостями росту та,

відповідно, високою тривалістю технологічного циклу. Умови вирощування цих кристалів описані в літературі [313, 314].

Дані про сцинтиляційні характеристики кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd), технологія вирощування яких була розроблена і представлена у розділі 2, були відсутні.

5.1.1 Методики та апаратура для дослідження люмінесцентних та сцинтиляційних характеристик

Для вимірювання спектрів фото- або рентгенлюмінесценції був використаний автоматизований комплекс СДЛ-2 (ЛОМО), який складається з ПЕОМ, двох монохроматорів (МДР-12 і МДР-23), і дозволяє реєструвати люмінесценцію в спектральному діапазоні $\lambda = 200\text{-}1000$ нм. В якості джерела збудження фотолюмінесценції використовувалася лампа ДКСШ-150, а в якості приймача - ФЕП-100. Для збудження рентгенлюмінесценції використовувалося джерело «РЕИС-И» з енергією рентгенівських квантів ~ 30 кеВ. Програмне забезпечення дозволяє здійснювати калібрування установки і корекцію спектра з урахуванням апаратної похибки. Точність вимірювання довжин хвиль установки «СДЛ-2» - ± 1 нм.

Світловий вихід LY кристалів був досліджений за допомогою стандартного спектрометричного стенду, який складається з попереднього підсилювача сигналу типу «БУС2-94», лінійного підсилювача типу «БУИ-3К» і багатоканального амплітудного аналізатора імпульсів типу «АМА-03-Ф». В якості фотоприймача використовувався фотоелектронний помножувач R1307 фірми "Hamamatsu" з діаметром фотокатода 3 дюйма. Сцинтиляції збуджувалися зовнішніми α -частинками з енергією 5,5 MeV від джерела ^{238}Pu . Для усунення впливу бокового випромінювання застосовувався багатодірковий коліматор. Світловий вихід LY досліджуваних монокристалів визначався шляхом порівняння зі світловим виходом стандартного зразка на основі кристала $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Дослідження сцинтиляційних характеристик було

проведено на обладнанні Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України (м.Харків, Україна).

5.1.2 Вирощування кристалів LiB_3O_5 і $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

Для вирощування обох кристалів використовується метод TSSG, оскільки LiB_3O_5 плавиться інконгруентно, а BaB_2O_4 має дві структурні модифікації – центросиметричну α і нецентросиметричну β . Для вирощування кристалів були використані реактиви Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , BaCO_3 і H_3BO_3 (ступінь чистоти 99,99%). Вирощування обох монокристалів проводилося в платинових тиглях в повітряній атмосфері.

У більшості випадків, вирощування кристалів LiB_3O_5 відбувається із розплаву збагаченого B_2O_3 , який виконує роль флюсу. В нашому випадку вирощування кристалів LiB_3O_5 відбувалося із розплаву $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ зі співвідношенням компонентів 10% - 90%.

Згідно літературним даним, кращі результати при вирощуванні кристалів BaB_2O_4 були отримані при використанні флюсу Na_2O [315]. Тому, в нашому випадку вирощування кристалів $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ відбувалося із розчину-розплаву $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{O}$ зі співвідношенням компонентів 80% - 20%.

Для вирощування кристалів була використана трубчата піч з омичним нагрівом. Для обох кристалів швидкість витягування складала 1-2 мм на добу, швидкість обертання 5-10 об/хв., швидкість зниження температури розплаву становила 3-5 градусів на добу. Для зняття термічних напружень кристали витримували над розплавом і потім повільно охолоджували до кімнатної температури в печі. Згідно даним рентгенівської дифракції, параметри елементарної комірки кристалів LiB_3O_5 і $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ співпадали з даними робіт [316, 317]. Для дослідження оптичних і сцинтиляційних характеристик були виготовлені зразки діаметром 7 мм і товщиною 2 мм.

5.1.3 Сцинтиляційні характеристики кристалів LiB_3O_5 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ і $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ (RE-Y, Gd)

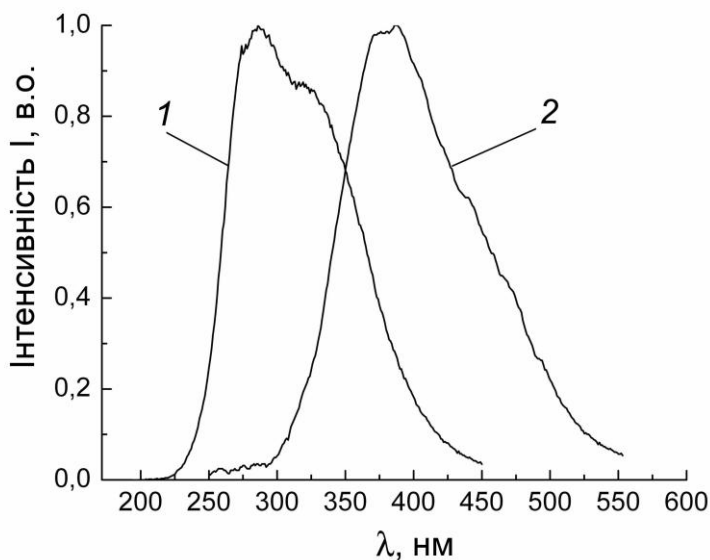


Рисунок 5.1 - Спектри рентгенолюмінесценції кристалів LiB_3O_5 (крива 1) і $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (крива 2).

Таблиця 5.1 – Сцинтиляційні характеристики кристалів боратів при збудженні α -частинками від ^{238}Pu ($E_\alpha=5,5$ MeV).

	LiB_3O_5	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$	
				до відпалу	після відпалу
λ_{max} , нм	280	400	440	420	420
LY, % від $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	8	<1	<1	3	5
Щільність, г/см^3	2,47	3,83	3,74	4,44	4,44
Гігроскопічність	Немає	Немає	Немає	Немає	Немає
Метод вирощування	TSSG	TSSG	CZ	CZ	CZ

TSSG – метод вирощування із розчину в розплаві, CZ – метод Чохральського.

Довгохвильовий край фундаментального поглинання кристала LiB_3O_5 розташований при $\lambda = 160$ нм. При збудженні в цій області спостерігається люмінесценція з максимумом при $\lambda = 280$ нм (рис. 5.1, крива 1). Детальний опис механізму люмінесценції наведено в роботі [318]. Згідно даним цієї роботи, що в кристалах LiB_3O_5 формується екситон «молекулярного типу» внаслідок переходів між різними молекулярними орбіталями аніонної групи, які утворюють вершину валентної зони і низ зони провідності. Світловий вихід LY кристалів LiB_3O_5 становив близько 8% від світлового виходу кристала $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Довгохвильовий край фундаментального поглинання кристала $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ розташований при $\lambda = 190$ нм. При рентгенівському збудженні кристалів $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ спостерігається люмінесценція з максимумом $\lambda = 400$ нм (рис. 5.1, крива 2). На жаль, структура оптичних центрів у кристалах $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ невідома. У роботі [319] було зроблене припущення, що люмінесценція кристалів $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ обумовлена радіаційною релаксацією автолокалізованих екситонів. Світловий вихід LY кристалів $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ був <1% від світлового виходу кристала $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

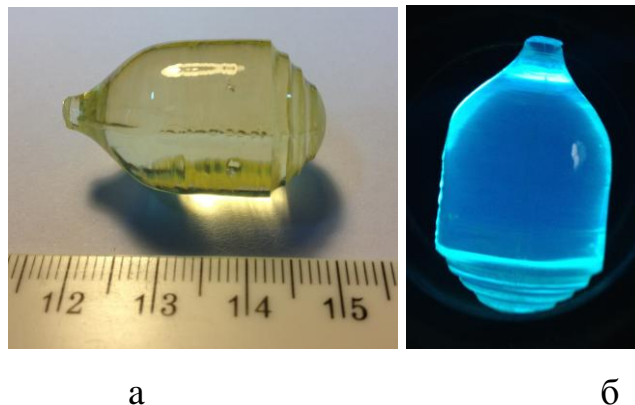


Рисунок 5.2 - Вид кристалу $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ (а),
вид того ж самого кристалу в ультрафіолетових променях (б).

Одним із найпоширених активаторів оксидних сцинтиляційних кристалів є іон Ce^{3+} . Іон Ce^{3+} має електронну конфігурацію $[\text{Xe}]4f^1$ і при збудженні відбуваються переходи з основного стану $4f^1$ на збуджені стани $5d$

оболонки з послідовною випромінювальною релаксацією [320]. Сцинтиляційні оксидні кристали, активовані Ce^{3+} характеризуються швидкодією. Типові часи загасання люмінесценції Ce^{3+} в оксидних кристалах складають декілька десятків нс [321, 322]. Тому, для вивчення сцинтиляційних характеристик були вирощені активовані Се кристали $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd) (рис. 5.2).

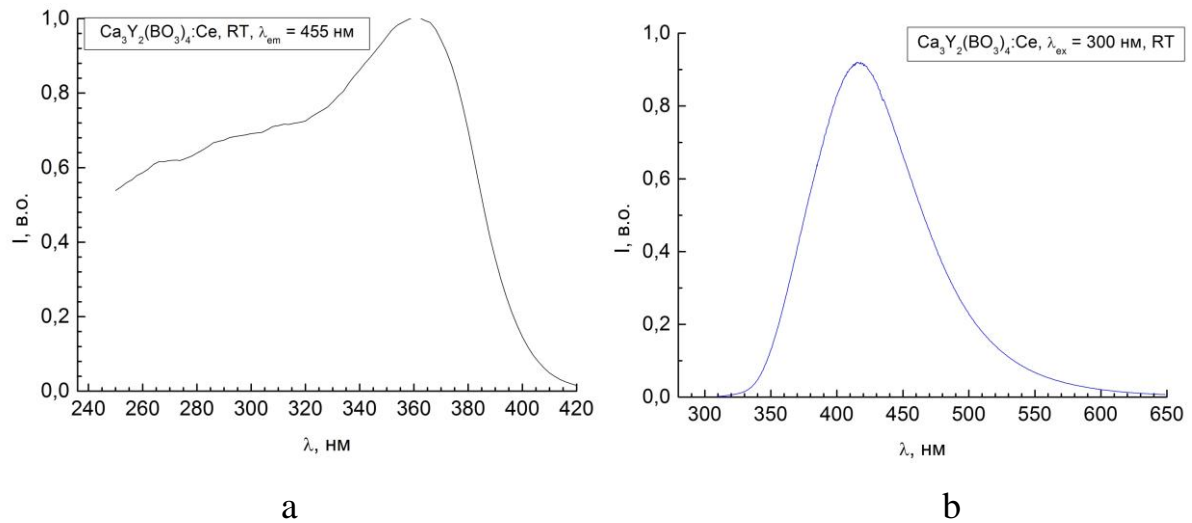


Рисунок 5.3 – Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ при $T=300$ К.

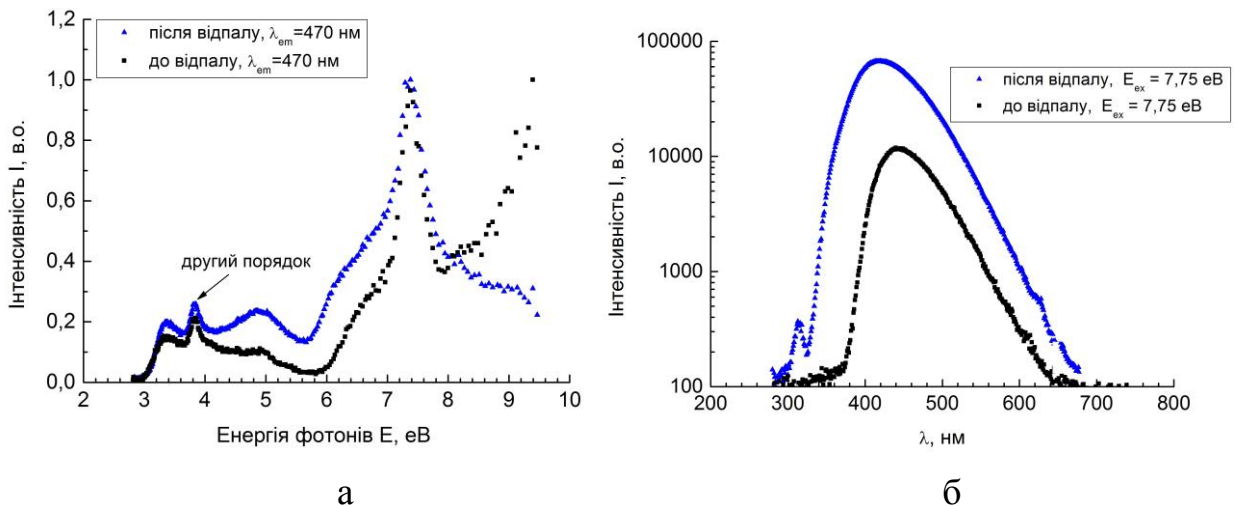


Рисунок 5.4 – Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ при $T=82$ К.

При активації Ce для обох кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd) спостерігається фотолюмінесценція з максимумом 420 нм обумовлена випромінювальними 5d-4f переходами іону Ce^{3+} . Спектри фотолюмінесценції кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ (RE-Y, Gd) подібні (рис. 5.3 і 5.4). В результатів неізовалентного заміщення або внаслідок дефектів кристалічної ґратки (вакансій) в оксидних кристалах можливе формування домішкових центрів зі станом окислення Ce^{4+} , які негативно впливають на сцинтиляційні характеристики кристалів [323]. Тому, однією із актуальних проблем сцинтиляційних кристалів активованих Ce є отримання кристалів з фіксованим станом окислення Ce^{3+} . Для цього в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ (RE-Y, Gd) було визначене співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.

В основі методики визначення Ce^{4+} лежить спектрофотометричний метод. В якості маркера був використаний о-толідін. При окисленні о-толідіну Ce^{4+} утворюється сполука жовтого кольору з максимумом поглинання при 440 нм. Щоб уникнути помилки визначення через відновлення Ce^{4+} , зразок кристала розчиняли в сірчанокислому розчині о-толідіна при кімнатній температурі. Мінімальна концентрація Ce^{4+} , яку можна визначити за даною методикою становила 0,002 мас. %. Ця методика вже була успішно використана для визначення співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в інших кристалах боратів [324].

Таблиця 5.2 - Вміст $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ (RE-Y, Gd).

Кристал		Повна концентрація Ce, мас.%	Концентрація Ce^{4+} , мас.%
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$		1	0,031
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	До відпалу	1	0,084
	Після відпалу	1	< 0,002

Як видно з таблиці 5.2, для кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ близько 3% загального вмісту церію має ступінь окислення (IV). Для кристалів

$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Ce}$ вміст Ce^{4+} вище - 8,4%. Після відпалу в відновлювальній атмосфері при 1100 °С протягом 12 годин концентрація Ce^{4+} була нижче межі визначення (таблиця 5.2).

Після відпалу кристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Ce}$ у відновлювальній атмосфері в спектрі збудження люмінесценції не спостерігалися додаткові піки. Відбувся лише перерозподіл інтенсивностей існуючих піків. В спектрі люмінесценції інтенсивність піка була збільшена і зміщена в бік УФ-області, і з'явився пік при 313 нм, який обумовлений f-f переходами іону Gd^{3+} .

На жаль навіть після відпалу кристалів у відновлювальній атмосфері, світловий вихід LY досліджених кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Ce}$ (RE-Y, Gd) був невисокий і не перевищував 8% від світлового виходу кристала $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Так як ці параметри не були освітлені в літературі, отримана інформація визначає можливості їх використання в якості сцинтиляційних детекторів нейтронів.

5.2 Сцинтиляційні прилади на основі кристала CdWO_4 .

Оксидні сцинтилятори мають у порівнянні з лужно-галоїдними нижчу конверсійну ефективність перетворення енергії, але істотно вищу ефективність поглинання високоенергетичних γ -квантів за рахунок більш високої щільності та Z_{eff} . Це призводить до превалювання фотопіка над комптоновським розсіюванням в області високих енергій, отже, підвищеною ефективністю в піку повного поглинання. Використання сцинтиляційних детекторів на основі кристалів CdWO_4 особливо ефективно при високих енергіях, де перевага в ефективності реєстрації в піку повного поглинання досягає величини $\sim 5-8$ разів. Сцинтиляційні прилади на основі монокристалів вольфрамату кадмію CdWO_4 ($\rho = 7,9 \text{ г/см}^3$, $Z_{\text{eff}} = 66$) вже стали традиційними для ряду застосувань [322]. Для каротажу свердловин, радіоекології, дефектоскопії використовуються кристали відносно невеликих розмірів (об'ємом до десятків см^3), для систем інтроскопічних контролю

застосовуються детекторні лінійки з лінійними розмірами елементів декілька міліметрів.

На даному етапі розвитку радіаційного приладобудування вимоги до сцинтиляційних матеріалів значно ускладнені і різко зросла потреба в спектрометричних блоках високого розділення сигналу для приладів детектування в системах АЕС і митних пристроях, в системах спеціального призначення. Наприклад, для приладів нового покоління необхідні блоки детектування, які б працювали при температурах до 100 °С і виконували контроль активних середовищ генераторів АЕС.

Але, існує ряд труднощів при отриманні кристалів високої якості – кристалів прозорих до власного випромінювання та без включень домішкових фаз і газових пор. Істотним є вимога однорідності властивостей по об'єму великого кристала. З урахуванням цього в нашій роботі були вирощені кристали CdWO_4 з поліпшеними характеристиками для сцинтиляційних приладів нового покоління.

5.2.1 Вирощування кристалів CdWO_4 .

Відомо, що основною причиною формування дефектів в кристалах є порушення стаціонарності ведення процесу, а також наявність в розплаві компонента, який сприяє утворенню газових бульбашок [79, 325]. Як правило, найбільш суттєва зміна температури відбувається при вирощуванні верхнього конуса, а при збільшенні довжини кристала збільшується переохолодження розплаву на границі кристал-розплав із-за зниження рівня розплаву і, відповідно, змінюється осьовий градієнт. В умовах температурної нестабільності в області фронту кристалізації виникає концентраційне переохолодження. При наявності в системі летючого компонента, збагачення рідини цим компонентом поблизу фронту кристалізації стає великим і призводить до формування газових пузирів. В системі CdWO_4 таким компонентом є окис кадмію CdO , який розкладається за схемою $2\text{CdO} \Leftrightarrow 2\text{Cd} + \text{O}_2\uparrow$ починаючи з 900 °С [3]. Саме дисоціація окису кадмію є головним

джерелом газонасиченості розплаву і порушення стехіометрії розплаву в процесі вирощування.

Для вирощування кристалів CdWO_4 був використаний кристалізаційний вузол, який забезпечував варіювання осьовим градієнтом в широких межах та лінійним розподілом температури на розплавом. Такі вузли успішно використовувалися для вирощування кристалів твердих розчинів вольфрамату та молібдату свинцю, вольфрамату стронцію, молібдату кальцію (розділ 4). В таких кристалізаційних вузлах оптимальне розташування пасивних і активних екранів забезпечувало низькі температурні градієнти та мінімізацію перегріву стінок тигля. Процес росту кристалів відбувався за умовами мінімальної температурної нестабільності на фронті кристалізації. Мінімізація випаровування розплаву була забезпечена також шляхом вирощування кристала з максимально великим діаметром, в ідеалі близьким до діаметра тигля. Максимальне перекриття поверхні розплаву кристалом суттєво зменшує випаровування та, відповідно, порушення стехіометрії. Використання градієнтів $dT/dz=15-20$ С/см не призводило до суттєвого перегріву розплаву, а максимальне перекриття поверхні розплаву досягалось при співвідношеннях $d_{\text{кристал}}/d_{\text{тигель}} = 0,65-0,7$. Швидкості витягування та обертання були $v=2$ мм/г та $\omega=15-20$ об/хв., відповідно. Відпрацьовані технологічні режими дозволили отримати однорідні кристали CdWO_4 без домішкових фаз та включень газових пузирів з відтворюваними сцинтиляційними характеристиками діаметром до 65 мм і довжиною до 160 мм (рис. 5.5).



Рисунок 5.5 – Зовнішній вид кристала CdWO_4 .

5.2.2 Сцинтиляційні блоки детектування на основі кристалів CdWO_4 .

Блоки детектування на основі монокристала CdWO_4 великого об'єму завжди привертали увагу фахівців з метою використання їх у фундаментальних дослідженнях ядерної фізики (наприклад, для дослідження рідкісних ядерних реакцій) і прикладних застосуваннях. Такі блоки потрібні для систем неруйнівного контролю великогабаритних вантажів, систем контролю радіаційної безпеки підприємств ядерно-паливного циклу, спектрометрів та інших.

На основі монокристалів вольфрамату кадмію CdWO_4 високої оптичної якості разом з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України (м.Харків) були розроблені конструкції і виготовлені сцинтиляційні блоки детектування (рис. 5.6).



Рисунок 5.6 - Спектрометричні блоки детектування γ -випромінювання на основі монокристала вольфрамату кадмію CdWO_4 .

Основні етапи технологічного процесу виготовлення таких блоків детектування:

1. Підготовка реагентів та синтез CdWO_4 ;
2. Проведення процесу вирощування монокристала CdWO_4 ;
3. Термічний відпал кристала для вирівнювання за об'ємом стехіометричного складу і зняття термічної напруги;
4. Механічна обробка кристалічною булі і придання їй необхідної форми і якості поверхні;
5. Нанесення на неробочі поверхні кристала покриття, яке віддзеркалює світло;
6. Монтаж вихідної поверхні кристала до вхідного вікна ФЕП;
7. Монтаж пари «СЦ – ФЕП» в металевий корпус;
8. Збірка і настройка електронної плати з перетворювачем напруги для живлення ФЕП, зарядочутливим підсилювачем і формувачем сигналу;
9. Збірка і настройка блоку обробки інформації для формування сигналів;
10. Розробка програмного забезпечення.

Блок складається з безпосередньо детектора СЦ – ФЕП, світловідзеркалюючого наповнювача в якості якого виступає дрібнодисперсний порошок MgO і електронних плат. Всі складові блоку

розташовані в захищеному від світла алюмінієвому корпусі. Електронна плата складається з перетворювача напруги для живлення ФЕП і попереднього зарядочутливого підсилювача. Конструкція блоку детектування представлена на рис. 5.7.

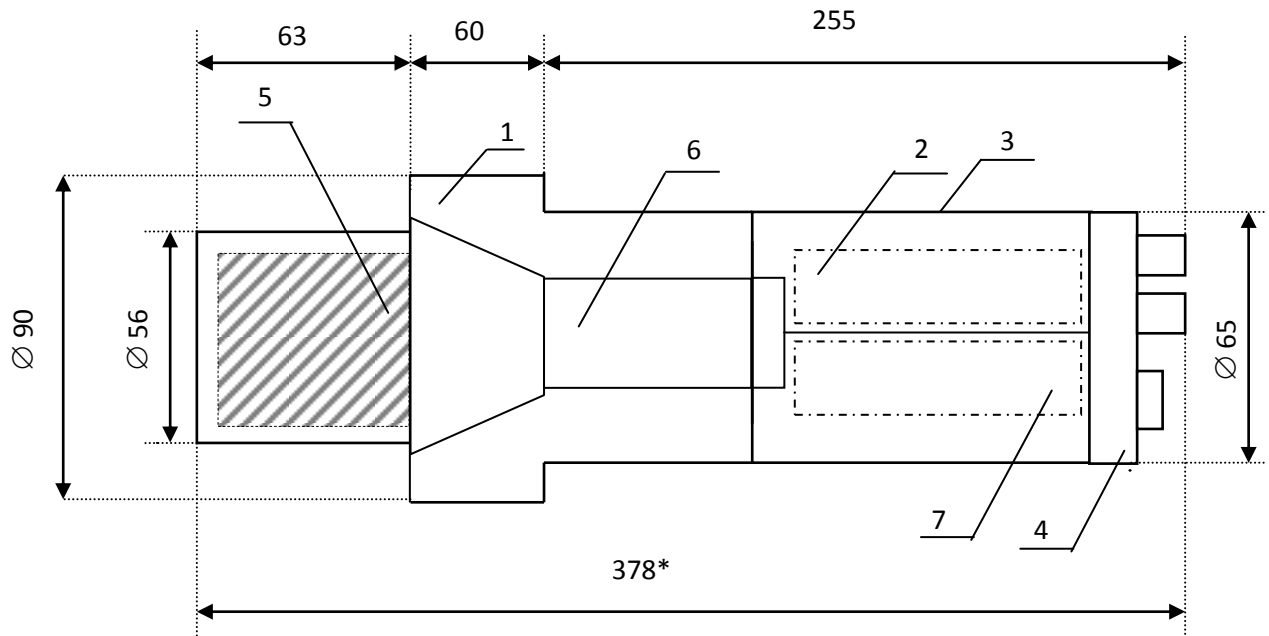


Рисунок 5.7 - Конструкція і габаритні розміри БД. 1. Сцинтиблок; 2. Спектрметрический підсилювач и контролер; 3. Корпус блока електроніки; 4. Гайка; 5. Кристал CdWO_4 ; 6. ФЕП-110; 7. Плата виисоковольтного перетворювача напруги.

Пороги виявлення радіоактивних матеріалів розробленими блоками приведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 - Рівень чутливості БД на основі кристалу CdWO_4 .

Тип ізотопу	^{137}Cs	^{60}Co	^{241}Am	^{239}Pu	^{235}U	^{238}U
Поріг виявлення	0,67 мкКи	0,38 мкКи	7 мкКи	0,02 г	9 г	12 г

Вага такого блоку детектування становить 3 кг. Для блоку детектування передбачений автономний режим роботи при використанні акумуляторної батареї, час безперервної роботи складає до 7 діб.

Основні параметри дослідної партії спектрометричних БД на основі кристалів CdWO_4 з розмірами елементів $\varnothing 40 \times 40$ мм і $\varnothing 60 \times 100$ мм приведені в таблиці 5.4 у порівнянні з блоком детектування на основі кристала $\text{NaI}(\text{Tl})$.

Таблиця 5.4 - Порівняльні характеристики БД на основі кристалів CdWO_4 і $\text{NaI}:\text{Tl}$.

	БД на основі CdWO_4 ($\varnothing 40$ мм, h-40 мм)			БД на основі CdWO_4 ($\varnothing 60$ мм, h-100 мм)		БД на основі $\text{NaI}:\text{Tl}$ ($\varnothing 40$ мм, h-40 мм)
	БД 1	БД 2	БД 3	БД 1	БД 2	
Енергетичне розділення R_γ по γ -лінії ^{137}Cs , %	9,9	10,3	11	15,9	16	8,7

Незважаючи на те, що енергетичне розділення БД на основі кристалів CdWO_4 нижче на 1-2 %, вони мають переваги. Для БД на основі кристалів CdWO_4 не потрібно вживати додаткових заходів по захищенню від вологи при механічній обробці кристала при виготовленні сцинтиляційного елементу і додаткового захисту при використанні в БД, оскільки кристал CdWO_4 не гігроскопічний. Крім того, механічні характеристики кристала CdWO_4 значно кращі у порівнянні з лужногалоїдними кристалами. Теплопровідність вирощених кристалів CdWO_4 становила $4,69 \pm 0,28$ Вт/(м К).

5.2.3 Портал, який суміщає функції металодетектора та радіаційного монітора на основі детекторів із монокристалів CdWO_4

В цьому розділі представлені результати спільної розробки Інституту монокристалів НАН України (м.Харків), Інституту сцинтиляційних

матеріалів НАН України (м.Харків) та Інженерного центру «Імпульс» (м.Ніжин) високочутливого портала МДС-1.1Р для місць пересування пасажирських потоків, який суміщає дві функції – металодетектора та радіаційного монітора на основі кристала $CdWO_4$ (рис. 5.8).



Рисунок 5.8 - Зображення пішохідного порталу (а) з двома функціями: металодетектора та радіаційного монітора. Демонстрація порталу (б) на міжнародній виставці «Безпека 2012» (м.Київ, Україна).

Пішохідний портал виконаний у вигляді П-подібної арки (рис. 5.8). У боковинах арки розміщені передавальні і приймаючі антени металодетектора, детектор гамма-випромінювання і нейтронного випромінювання. У верхній частині арки розміщені пульт індикації та електронний блок управління. На пульті індикації окремо виведені світловий і звуковий сигналізатор подачі сигналів тривоги при виявленні як металевих предметів так і джерел радіоактивного випромінювання. Відмінною особливістю металодетектора МДС-1.1Р є застосування оксидного сцинтилятора $CdWO_4$ в якості детектора, що дозволило одним детектором

одночасно реєструвати як гамма-випромінювання, так і нейтронне випромінювання, а також значно зменшити габарити детектора випромінювань. БД іонізуючого випромінювання на основі кристалів CdWO_4 доповнені спектрометром з мікропроцесорним управлінням. Дві системи - металодетектор і радіаційний монітор працюють незалежно один від одного і живляться від одного джерела ~ 220 В. Таким чином, комплексний прилад дозволяє виконувати реєстрацію γ -випромінювання спектрометричному режимі для діапазону енергій 0,1 – 5 МеВ і виявляти металеві предмети.

Характеристики пішохідного порталу з двома функціями:

- напруга живлення частотою 50 Гц, В 220 (\pm 22);
- споживана потужність, Вт не більше 70
- габаритні розміри арки, мм 2200x810x563;
- маса, кг не більше 100;
- мінімальний розмір металевих предметів при швидкості їх переміщення через прохід арки від 0,3 до 1,5 м/с, мм:
- з феромагнітних матеріалів 2x10x100;
- з діамагнітних матеріалів 2x20x200;
- з нержавіючої сталі 1x55x105;
- порогова чутливість до нейтронних джерел масою, г:
- ^{235}U 15;
- ^{238}U 20;
- ^{239}Pu 0,2;
- порогові значення активностей джерел гамма-випромінювання, кБк:
- ^{137}Cs 46;
- ^{60}Co 24;
- ^{241}Am 40;
- тривалість виходу металодетектора на робочий режим після його включення, с 100;
- діапазон робочих температур, $^{\circ}\text{C}$ від 5 до 40;

- відносна вологість при 25 °С, % 95;
- гарантійний термін служби, роки 1.

Можлива одночасна робота декількох металодетекторів розташованих в ряд на відстані не менше 0,5 м.

При подальшому вдосконаленню експериментального зразка можливі такі області його застосування: радіаційна екологія, радіаційний контроль в системах безпеки АЕС і підприємств по переробці ядерного палива, митний контроль, вимірювальні системи авіаційної та космічної техніки та інші.

Слід також відмітити, що габарити розроблених блоків детектування дозволяють розміщувати їх в складі предметів побутового призначення і таким чином здійснювати приховане спостереження за радіаційною обстановкою усередині приміщення.

Завдяки, великій щільності і високому атомному номеру кристалів CdWO_4 , ефективність реєстрації блоків детектування на їх основі в кілька разів вища, ніж у аналогів на основі традиційних лужногалоїдних кристалів. В інтервалі температур від -60 до $+90^\circ \text{C}$ практично відсутня температурна залежність спектрометричних характеристик блоків детектування на основі кристалів CdWO_4 .

5.3 Дослідження ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду методом сцинтиляційного болометра з використанням кристалів CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$

Одна із актуальних задач ядерної фізики пов'язана с дослідженням реакцій розпаду ядер елементів із середини періодичної таблиці Менделєєва, які до недавнього часу вважалися стабільними. Такі реакції характеризуються великими періодами напіврозпаду. Зокрема представляють великий науковий інтерес пошук і визначення характеристик 2β -розпаду ізотопів ^{100}Mo і ^{116}Cd , α -розпаду ізотопів ^{180}W і ^{151}Eu . Однак, до початку 2000 років рівень чутливості методів та обладнання, які використовувалися для

таких досліджень були недостатні для достеменної реєстрації та визначення характеристик цих реакцій.

Вперше ідея використання сцинтиляційних болометрів була запропонована в 1989 році для дослідження сонячних нейтрино [326], а перші експерименти, де відбувалося одночасна реєстрація світлового та теплового сигналів були проведені в 1992 році за допомогою термічного болометра і кремнієвого фотодіоду [327]. Але ці експерименти не були успішні внаслідок незадовільної роботи світлового детектора при наднизьких температурах (10 мК). Значний успіх був досягнутий у 2003 році, коли при дослідженні кристала германату вісмуту методом сцинтиляційного болометра була достеменно зареєстрована α -реакція ^{209}Bi та визначений період напіврозпаду цієї реакції – $1,9 \cdot 10^{19}$ р [328].

На сьогоднішній день сцинтиляційні болометри є основним інструментом ряду міжнародних експериментів по дослідженню ядерних реакцій з великими періодами напіврозпаду та пошуку темної матерії, наприклад [329]. Однією з головних вимог цих експериментів є досягнення необхідного рівня чутливості сцинтиляційного болометра для достеменної реєстрації відповідної ядерної реакції та визначення її параметрів. Це досягається шляхом зниження радіоактивного фону досліджуваного об'єкту та підвищення енергетичного розділення в світловому та тепловому каналах сцинтиляційного болометра.

Зниження радіоактивного фону в цих експериментах досягається в результаті використання чистих реагентів, які містять мінімально можливі концентрації домішок та вибору сполук, які містять у своєму складі мінімально можливі концентрації радіоактивних ізотопів. Таким чином, при виборі об'єкту дослідження необхідно враховувати наступні моменти. Щоб уникнути складну та дорогу процедуру збагачення ізотопом, який представляє науковий інтерес, кристал у своєму складі повинен містити відповідний хімічний елемент. На жаль процедури збагачення не уникнути, якщо природній вміст ізотопу, який представляє інтерес, невисокий. Крім

цього, слід уникати кристалів, до складу яких входять хімічні елементи, які складаються з радіоактивних ізотопів, що не являються предметом дослідження. Наприклад, із-за високого рівня власного радіоактивного фону для вивчення 2β -розпаду ізотопів ^{180}W без попереднього очищення від радіоактивних ізотопів не пригідні кристали вольфраматів: індію (β -розпад ^{115}In , натуральний вміст 95,71%), калію (β -розпад ^{40}K , натуральний вміст 0,0117 %), рубідію (β -розпад ^{87}Rb , натуральний вміст 27,8%), лютецію (β -розпад ^{176}Lu , натуральний вміст 2,59%) [330].

Один канал сцинтиляційного болометра реєструє тепло, що виділяється в результаті ядерної реакції, і роздільна здатність теплового каналу залежить від теплоємності кристала, яка буде дуже чутлива до різних типів і концентрації дефектів кристалічної решітки. Центри забарвлення та неконтрольовані домішки можуть утворювати додаткові полоси поглинання в області люмінесценції кристалів, створювати канали безвипромінювальної релаксації. Це буде суттєво впливати на люмінесцентні властивості кристалів, і як наслідок, на роздільну здатність сцинтиляційного каналу. Тому вимога підвищення чутливості сцинтиляційного болометра до рівня реакції, що досліджується напряду пов'язана з технологією вирощування монокристалів, яка в значній мірі може впливати на відповідні характеристики кристалів. Отже оригінальні технологічні рішення, які забезпечують високу структурну досконалість кристалів і які були застосовані для вирощування лазерних (подвійні борати, розділ 2) та нелінійно-оптичних кристалів (вольфрамати і молібдати, розділ 4), можуть бути успішно використані для отримання матеріалів для детекторів сцинтиляційних болометрів. Технологічні роботи, які були проведені переслідували дві цілі: вдосконалення сцинтиляційних характеристик кристалів і отримання кристалів з мінімально можливим власним радіаційним фоном. В якості об'єктів дослідження були обрані кристали CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 , $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$. Зусилля були направлені на вдосконалення сцинтиляційних характеристик кристалів CaMoO_4 , PbWO_4 та

отримання кристалів PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ для вивчення 2β -розпаду ізоотопів ^{100}Mo і α -розпаду ізоотопів ^{151}Eu , відповідно.

5.3.1 Обґрунтування вибору об'єктів дослідження

5.3.1.1 Кристал CaMoO_4

CaMoO_4 відомий як люмінофор ще з середини минулого сторіччя [331]. Серед молібдатів зі структурними типами «шеєліт» або «вольфраміт» кристал CaMoO_4 демонструє максимальний світловий вихід при кімнатній температурі. Але він не набув поширення серед оксидних сцинтиляторів внаслідок повільної компоненти загасання люмінесценції [332]. Однак, це не явилось перешкодою при розгляданні цього кристалу в якості кандидата для дослідження 2β -розпаду ізоотопів ^{100}Mo [333]. Зокрема, було встановлено, що природній радіоактивний фон може бути суттєво знижений шляхом збіднення ізоотопом ^{48}Ca . Різні компоненти загасання люмінесценції можуть бути використані для розділення сигналів від α -частинок і γ -квантів і зниження фону обумовленого радіоактивним розпадом ^{208}Tl і ^{214}Bi [333, 334]. Характерною рисою цього кристала є те, що інтенсивність люмінесценції суттєво збільшується при зниженні температури. Таким чином, актуальною задачею є розроблення технології вирощування кристалів з високим світловим виходом.

5.3.1.2 Кристал PbWO_4

Вольфрамат свинцю PbWO_4 має високі значення щільності і ефективного номеру ($\rho = 8,28 \text{ г/см}^3$, $Z_{\text{eff}} = 73$). Його люмінесценція характеризується швидкими компонентами (2, 10 і 30 нс) і розташована у зручній для реєстрації спектральній області (350-600 нм). Ця сполука плавиться конгруентно при температурі 1123 °C і не містить у своєму складі компонентів з високою вартістю. Завдяки комбінації цих властивостей кристал PWO був обраний в якості сцинтиляційного детектора для міжнародних проектів фізики високих енергій в ЦЕРНі (проекти CMS,

ALICE, PANDA) [335]. Крім цього, цей кристал розглядається для використання в експериментах по дослідженню рідкісних ядерних реакцій [336], а також в якості детектора, який може ефективно розділяти сцинтиляційний сигнал і сигнал Черенковського випромінювання [337].

Можливості подальшого використання даного матеріалу обмежуються низьким світловим виходом при кімнатній температурі внаслідок сильного температурного гасіння люмінесценції PWO (як власної, так і обумовленої дефектами кристалічної структури). Один із шляхів підвищення світлового виходу полягає у використанні різних домішок, які можуть утворювати як власні, так і дефектні центри люмінесценції. Значна більшість використаних домішок викликала модифікацію катіонної підґратки кристала. В той же час, великий інтерес викликає можливість модифікації аніонної підґратки PWO іонами галоїдів (фтор, хлор, йод, сірка) [338]. Показано, що найбільший вплив на оптичні та спектральні характеристики PWO надає активація фтором. При цьому результати, отримані в різних роботах, сильно відрізняються. Переважна більшість результатів по дослідженню кристалів PWO:F отримана на кристалах, вирощених методом Бріджмена. Кристали, які застосовуються в проектах фізики високих енергій, вирощені методом Чохральського. Таким чином, актуальною задачею є розроблення технологічних прийомів, які би дозволили поліпшити сцинтиляційні характеристики кристалів PWO.

5.3.1.3 Кристал PbMoO₄

Інтерес до кристала PbMoO₄, як і до кристала CaMoO₄, обумовлений перспективою його використання для дослідження 2β-розпаду ізотопів ¹⁰⁰Mo. На відміну від CaMoO₄, люмінесценція кристалів PbMoO₄ при кімнатній температурі практично загашена. Але, як і для кристала CaMoO₄, інтенсивність люмінесценції суттєво збільшується при зниженні температури [339]. Це робить можливим використання обох каналів сцинтиляційного болметра. Недоліком кристала PbMoO₄ є висока активність ізотопу ²¹⁰Pb.

Цей ізотоп присутній у сполуках свинцю, які виробляє сучасна хімічна промисловість. Його присутність обумовлена тим, що він є продуктом розпаду ^{238}U , який присутній у всіх породах і рудах. Активність ^{210}Pb в сучасних реагентах може сягати декількох тисяч Бк/кг. Період напіврозпаду ^{210}Pb – 22,3 роки. Це означає, що через декілька сотень років активність ізотопу ^{210}Pb буде незначною. Насправді, автори роботи [340] показали, що при дослідженні археологічного свинцю, тобто металевого свинцю виготовленого за часи Римської Імперії, власний радіоактивний фон не перевищував декількох мВк/кг, що цілком задовольняє вимогам до матеріалів детекторів сцинтиляційних болометрів. Отже, археологічний свинець, тобто свинець виготовлений більше 1000 років тому, може бути придатний для виготовлення матеріалів детекторів сцинтиляційних болометрів. Таким чином, актуальним завданням є отримання кристалів PbMoO_4 з низьким власним радіаційним фоном з використанням свинцю археологічного походження.

5.3.1.4 Кристал $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$

Якщо подивитися на ізотопний склад хімічних компонентів сполуки $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$, то можна відзначити, що вони складаються з ізотопів $^{6,7}\text{Li}$, $^{10,11}\text{B}$ і $^{151,153}\text{Eu}$. Ці ізотопи входять до складу природних елементів Li, B і Eu, відповідно. Тільки ізотоп ^{151}Eu нестабільний і представляє інтерес для дослідження α -розпаду. Причому, в природному європії співвідношення ізотопів $^{151,153}\text{Eu}$ становить приблизно 1:1. Тобто, ця сполука не потребує додаткових зусиль по збагаченню або збідненню відповідними ізотопами. Завдяки просторовій роздільності катіонів Eu в кристалічній структурі $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$, обмінна взаємодія суттєво знижена і в червоній області спектра спостерігається люмінесценція, яка обумовлена f-f переходами іона Eu^{3+} [341]. Отже, при дослідженні кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ можливо використання обох каналів сцинтиляційного болометра. Аналіз радіоактивного забруднення кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ масою 2,72 г проведений в Підземній

лабораторії Гран-Сассо [342] показав, що цей кристал є повністю придатним для вивчення α -розпаду ^{151}Eu .

Слід відмітити, що дана сполука конгруентно плавиться в інтервалі температур 840-850 °C і може бути отримана у вигляді кристала шляхом безпосередньої кристалізації із розплаву. Таким чином, перспективною задачею є вирощування кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ для дослідження α -розпаду ^{151}Eu .

5.3.2 Вирощування кристалів CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$

Всі кристали вирощувались методом Чохральського з використанням автоматизованих установок «Кристал 3М» або «Аналог» обладнаних датчиком маси вирощуваного кристала. Для вирощування кристалів CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 були застосовані кристалізаційні вузли та режими описані в розділі 4, а для синтезу шихти кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ був використаний багатоступінчатий твердофазний синтез описаний в розділі 2.

5.3.2.1 Вирощування кристалів CaMoO_4 і PbWO_4

При вирощуванні кристалів CaMoO_4 і PbWO_4 для сцинтиляційних застосувань були використані кристалізаційні вузли і режими, як і для використання кристалів в нелінійній оптиці. Були використані кристалізаційні вузли, які забезпечували варіювання осьовим градієнтом в широких межах та лінійним розподілом температури над розплавом (розділ 4). В таких кристалізаційних вузлах оптимальне розташування пасивних і активних теплових екранів забезпечувало низькі температурні градієнти та мінімізацію перегріву стінок тиглю. Процес росту кристалів відбувався за умовами мінімальної температурної нестабільності на фронті кристалізації. Мінімізація випаровування розплаву була забезпечена також шляхом вирощування кристала з максимально великим діаметром.

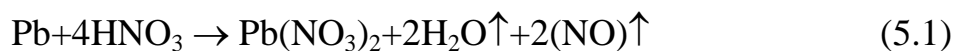
Для вирощування кристалів CaMoO_4 були використані іридієві тиглі, інертна атмосфера, градієнти $dT/dz=50-70$ °C/см, максимальне перекриття

поверхні розплаву досягалось при співвідношеннях $d_{\text{кристал}}/d_{\text{тигель}} = 0,5$. Швидкості витягування та обертання були $v=1-3$ мм/г та $\omega=20-30$ об/хв., відповідно.

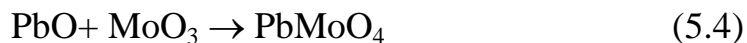
Для кристала PbWO_4 були використані платинові тиглі, інертна атмосфера, градієнти $dT/dz=50-70$ °С/см, максимальне перекриття поверхні розплаву досягалось при співвідношеннях $d_{\text{кристал}}/d_{\text{тигель}} = 0,4$. Швидкості витягування та обертання були $1-3$ мм/г та $20-30$ об/хв., відповідно. Для отримання активованих F кристалів в шихту понад стехіометричного складу була додана домішка PbF_2 (2,8 мас.%). Згідно даним хімічного аналізу вміст F в кристалі складав $\sim 0,001$ мас.%.

5.3.2.2 Вирощування кристалів $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ з використанням археологічного свинцю

Для синтезу шихти був використаний фрагмент свинцевого злитка з корабля Римської Імперії, який затонув біля 2000 років тому поблизу Сардинії. Спочатку свинець було очищено від домішок методом вакуумної дистиляції в Інституті фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України [343]. Масова частка свинцю після очищення становила 99,9996%. Бета-модифікацію оксиду свинцю ($\beta\text{-PbO}$) отримали шляхом розчинення свинцевого металу в азотній кислоті, седиментації розчином аміачної води і відпалу при 600 °С згідно реакціям:



MoO_3 (6N) був використаний для твердофазного синтезу шихти протягом 10 годин при 800 °С згідно реакції.



Монокристал $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ був вирощений відповідно до умов, описаних в розділі 4. Маса вирощеного монокристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ становила 175 г, діаметр до 20 мм, довжиною до 90 мм (рис. 5.9). Для зменшення внутрішніх напружень кристал був відпалений при 900 °С протягом 10 годин в повітряній атмосфері.

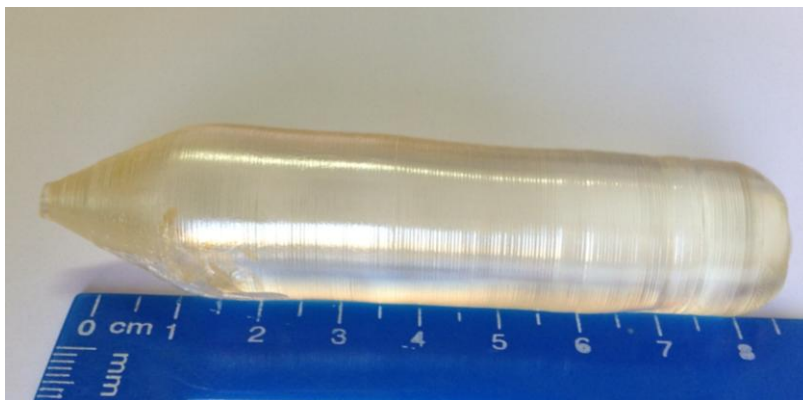


Рисунок 5.9 – Вид монокристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$.

Для контролю забруднення на різних стадіях синтезу шихти та вирощування монокристала за допомогою спектрометра високого розділення HR-ICP-MS «Thermo Fisher Scientific ELEMENT2» в лабораторії Nazionali del Gran Sasso INFN (Італія) були визначені концентрації домішок, які представлені в таблиці 5.5.

Після очищення концентрації Cu, As, Ag, Sn і Sb були зменшені в 100-1000 разів. Наприклад, концентрація калію, який спостерігається в свинцю після очищення, становить менше $0,5 \cdot 10^{-6}$ г/г, що відповідає активності ^{40}K на рівні менше 15 мБк/кг. Але після процесу росту кристала концентрації домішок збільшились (таблиця 5.5).

Таблиця 5.5 – Концентрації домішок на різних стадіях синтезу шихти і вирощування кристала.

Елемент	Концентрація, ppb				
	Рb до очищення	Рb після очищення	PbO	MoO ₃	Кристал
Mg	180	100	< 100	2000	<2000
K	< 20000	< 20000	< 20000	29000	<100000
Cr	<20	< 10	< 10	< 5000	<500
Mn	<50	< 50	< 50	200	<500
Fe	< 10000	< 10000	< 10000	2400	<50000
Co	< 10	< 5	< 5	1300	<50
Ni	400	< 50	< 40	56000	<250
Cu	220000	400	< 300	< 5000	2500
Cd	<20	< 10	< 10	-	
Zn	960	130	< 100	-	<1500
As	13000	< 100	< 100	-	<1000
Ag	70000	90	< 20	-	<100
Sn	170000	< 100	< 100	-	<500
Sb	32000	< 20	< 20	-	<100
W	<500	< 500	< 500	47000	110000
Th	<3	< 3	<3	1.2	<10
U	<3	< 3	< 3	10	<10

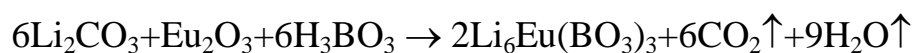
Причина цього може бути пов'язана з ненавмисним контактом розплаву з керамічними тепловими екранами на основі кераміки Al₂O₃, які

використовуються в кристалізаційному вузлі. Таке ж забруднення спостерігалось при дослідженні кристалів Zn^{82}Se з використанням селену збагаченого ^{82}Se [344]. Після контакту кераміки Al_2O_3 і Zn^{82}Se величина фонові активності наведеної радіоактивними нуклідами з ланцюга ^{226}Ra , ланцюга ^{238}U , і дочірніх нуклідів ланцюгів ^{235}U і ^{232}Th , була значно підвищена. Це пов'язано з тим, що при виготовленні кераміки Al_2O_3 для кращого спікання використовуються різні легуючі домішки.

Щоб запобігти такому забрудненню при подальшому вирощуванні кристалів для вивчення ядерних реакцій з великими періодами напіврозпаду, потрібно використовувати сапфірові теплові екрани замість кераміки Al_2O_3 . На сьогоднішній день існує декілька добре розвинених технологій вирощування сапфіру вагою до декількох сотень кілограм з добре контрольованої чистотою та різними форм-факторами розроблених, в тому числі, і в Інституті монокристалів НАН України [345].

5.3.2.3 Вирощування кристалів $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$

Для синтезу шихти були використані Li_2CO_3 , Eu_2O_3 і H_3BO_3 чистоти 99.99%. Був застосований багатоступінчатий твердофазний синтез, умови якого описані в розділі 2. Утворення сполуки $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ проходило відповідно до реакції:



Вирощування кристалів було проведено в повітряній атмосфері із платинових тиглів з використанням кристалізаційних вузлів, які були використані для вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd). Швидкості витягування та обертання складали 1 мм/г і 15-20 об/хв., відповідно. Розміри кристалів $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ складали: діаметр 15 мм, довжина до 20 мм (рис. 5.10).



Рисунок 5.10 – Вид кристалів $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$.

Згідно даним рентгенфазового аналізу кристали $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ не містили домішкових фаз. Для дослідження був виготовлений циліндричний елемент з полірованими торцями масою 6,15 г.

5.3.3 Світловий вихід LY кристалів CaMoO_4

Для дослідження сцинтиляційних характеристик був виготовлений елемент розміром $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ з полірованими сторонами. Світловий вихід LY був виміряний при збудженні кристалів гама квантами від джерела ^{137}Cs , $E=662 \text{ кеВ}$.

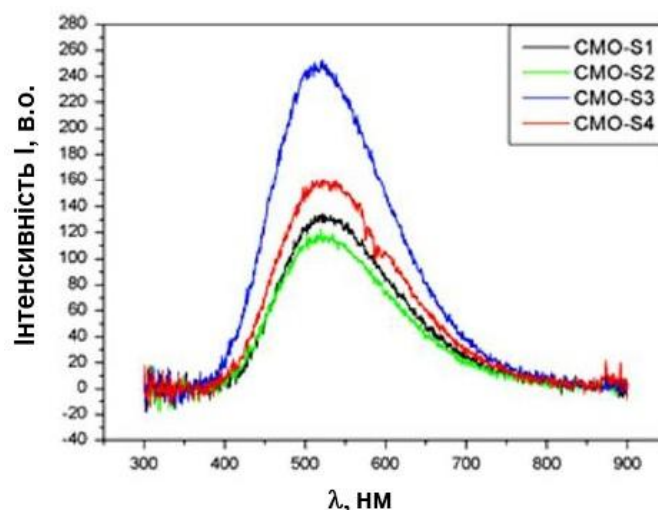


Рисунок 5.11 - Спектри рентгенлюмінесценції кристалів CaMoO_4 від різних виробників. Зразок S4 – виробник Інститут монокристалів НАН України.

Спектри рентгенлюмінесценції кристалів CaMoO_4 від різних виробників показують широкі смуги в діапазоні від 400 нм до 700 нм, складаються з одного максимуму в області 520 нм і відрізняються лише інтенсивністю (рис. 5.11). Цей результат добре узгоджується з літературними даними [332]. Відомо, що спектри люмінесценції кристалів вольфраматів і молібдатів з двовалентними катіонами можуть складатися з двох компонент. Одна із них обумовлена випромінювальною релаксацією екситону, автолокалізованого на аніонному комплексі $(\text{MoO}_4)^{2-}$, інша пов'язана зі свіченням на дефектних або домішкових центрах [332]. Таким чином, в спектрах всіх кристалів превалує смуга люмінесценції, яка обумовлена випромінювальною релаксацією екситона, автолокалізованого на аніонному комплексі $(\text{MoO}_4)^{2-}$.

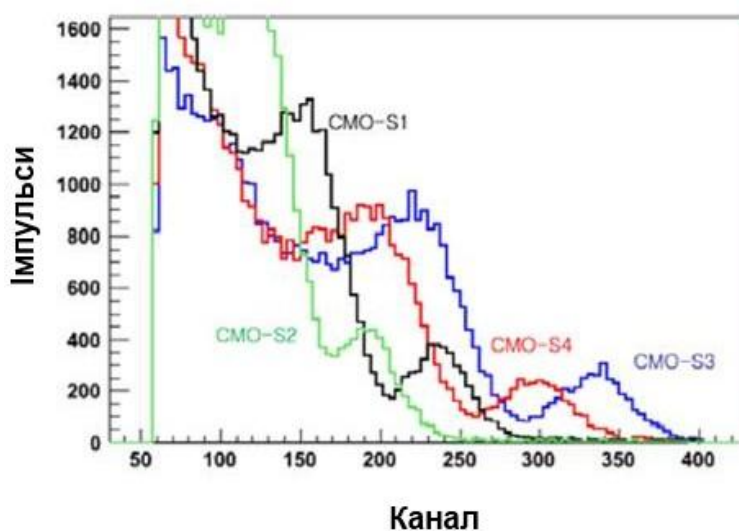


Рисунок 5.12 - Спектри амплітуд імпульсів кристалів CaMoO_4 від різних виробників. Зразок S4 – виробник Інститут монокристалів НАН України.

Аналіз спектрів амплітуд імпульсів кристалів CaMoO_4 від різних виробників, показує, що елемент виготовлений в Інституті монокристалів НАН України, за своїм світловим виходом поступається відомому ефективному зразку лише на 10-15%, що не є критичним (рис. 5.12). Таким чином, в рамках запропонованих рішень в технології вирощування (розділ 4) показана можливість отримання кристалів CaMoO_4 з відповідними характеристиками для вивчення рідкісних ядерних реакцій.

5.3.4 Вплив активації фтором на спектрально-люмінесцентні характеристики кристала PbWO_4

Спектри збудження і люмінесценції, в області 3,7 - 30 еВ, а також криві термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) та кінетики загасання люмінесценції були отримані на установці SUPERLUMI, розташованій в каналі синхротронного випромінювання (DESY, м.Гамбург, Німеччина) [346], в температурному інтервалі 10-300 К. Вимірювання проводились на зразках з поверхнями свіжого сколу.

Відомо, що спектр люмінесценції чистого кристала PbWO_4 характеризується, принаймі, двома смугами з максимумами у синій (420-450 нм) і зеленій (480-520 нм) областях спектра. У численних роботах було показано, що «синя» смуга є власною і викликана випромінювальною релаксацією екситона, автолокалізованого на $(\text{WO}_4)^{2-}$ комплексі. «Зелена» смуга, в свою чергу, пов'язана зі свіченням на дефектах кристалічної структури типу WO_3 (киснева вакансія поблизу аніонної групи).

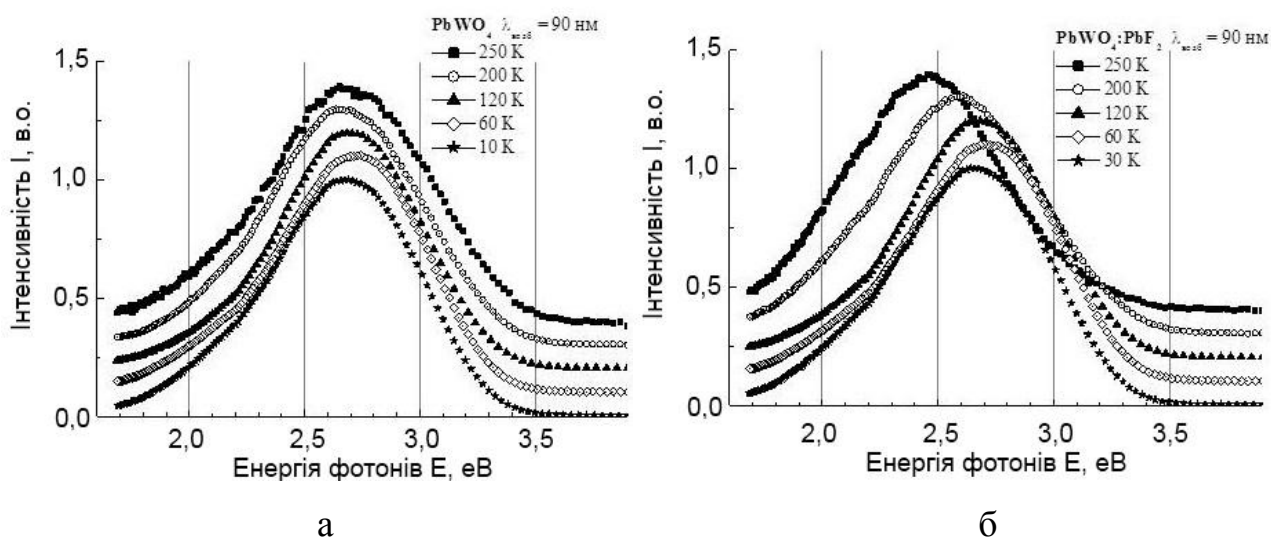


Рисунок 5.13 - Спектри люмінесценції кристалів PbWO_4 (а) і $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (б) в температурному діапазоні 10-260 К.

На рис. 5.13 представлені температурні залежності спектрального складу люмінесценції як для чистого кристала PbWO_4 , так і для кристала, активованого фтором. Відзначимо, що енергія збудження люмінесценції перевищує ширину забороненої зони (більш ніж в два рази) і дозволяє збуджувати як синю, так і зелену смуги люмінесценції. При такому збудженні створюються розділені електрон-діркові пари, які можуть випромінювально релаксувати як на центрах «синьої», так і на центрах «зеленої» люмінесценції. Для чистого кристала PbWO_4 , в усій області температур домінує «синя» смуга люмінесценції. Незначне зміщення максимуму люмінесценції при зниженні температури пов'язано зі зміною відносного вкладу в спектр синьої і зеленої складових. Відзначимо, що домінування «синьої» компоненти в спектрі люмінесценції свідчить про низьку концентрацію структурних дефектів і високому структурну досконалість кристалічної решітки даних зразків PbWO_4 .

Активація кристалів іонами фтору F^- призводить до того, що відбувається зміщення максимуму спектра в зелену область. Найбільший вплив на спектри спостерігається при температурах 200-300 К, тоді як при подальшому зниженні температури до 10 К вплив на спектральний склад менш помітно. Можливим поясненням такого впливу є утворення комплексу WO_3F , який характеризується появою додаткової смуги в зеленій області спектра, яка перекривається з смугою люмінесценції структурних дефектів. Поява такого комплексу буде приводити до зсуву спектру люмінесценції в зелену область.

Кінетики загасання досліджених зразків виміряні при $\lambda_{\text{ex}} = 90$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 450$ нм. Зменшення часу загасання люмінесценції з ростом температури пов'язано з температурним гасінням люмінесценції. Як видно з рис. 5.14, при активації фтором відбувається збільшення часів загасання. Проте, при зниженні температури відносний внесок швидкої і повільної компонент загасання люмінесценції кристала, активованого фтором, стає порівнянним, тоді як для чистого кристала істотно різниться.

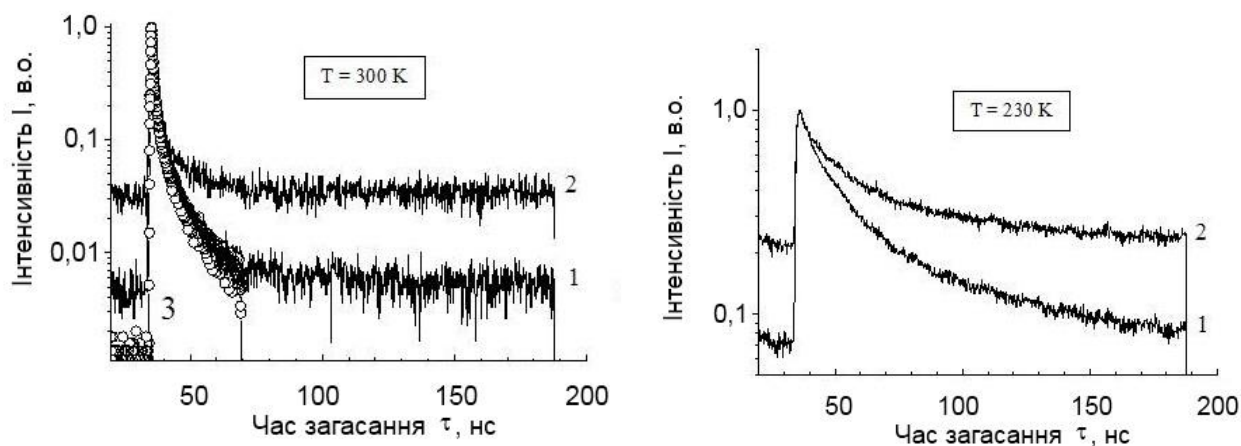


Рисунок 5.14 - Кінетики загасання люмінесценції кристалів PbWO_4 і $\text{PbWO}_4:\text{F}$ при 300 К (а) і 230 К (б). Крива 1 - кристал PbWO_4 , $E_{\text{ex}} = 13,8$ еВ; крива 2 – кристал $\text{PbWO}_4:\text{F}$, $E_{\text{ex}} = 13,8$ еВ; крива 3 – кристал $\text{PbWO}_4:\text{F}$, $E_{\text{ex}} = 5,5$ еВ.

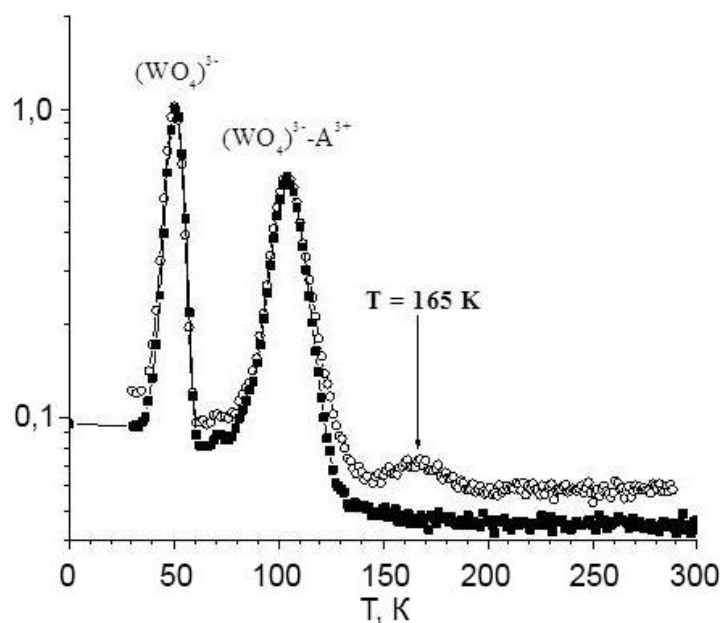


Рисунок 5.15 - Криві термостимульованої люмінесценції кристалів PbWO_4 (■) і $\text{PbWO}_4:\text{F}$ (○).

Спектри термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) кристалів PbWO_4 і $\text{PbWO}_4:\text{F}$ представлені на рис. 5.15. Зразки опромінювалися кілька хвилин при низькій температурі ($T=10$ К) фотонами з енергією 11 еВ. Енергія фотонів більш ніж в два рази перевищує ширину забороненої зони PbWO_4 (4,25 еВ), що дозволяло створювати розділені електрон-діркові пари з можливістю їх

подальшого захоплення на пастках. Спектри реєструвалися при $\lambda = 500$ нм, що дає можливість спостерігати піки ТСЛ, що висвічуються як через «синю», так і через «зелену» смуги світіння PbWO_4 .

Згідно спектрами ТСЛ, фтор практично не впливає на існуючі пастки. Дійсно, піки при 50 і 104 К присутні в спектрах як активованого фтором, так і номінально чистого зразків, їх стан і інтенсивність при цьому не змінюються. Пік при 50 К, який пов'язують з електронним центром $(\text{WO}_4)^{3-}$, характерний для переважної більшості досліджених кристалів PbWO_4 [347]. Пік при 104 К приписується комплексному центру $(\text{WO}_4)^{3-} - \text{A}^{3+}$ [348], де A^{3+} - іон рідкісноземельної домішки. Згідно даним хімічного аналізу, в кристалах був присутній ітрій $2 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Апроксимація двох інтенсивних піків з використанням наближення кінетики першого порядку дозволила визначити енергії активації пасток, відповідальних за два найбільш інтенсивних піки - 65 і 129 меВ. Низькоінтенсивний пік при 165 К спостерігається тільки в спектрі ТСЛ активованого фтором зразка і може бути пов'язаний з присутністю цього елемента в структурі PbWO_4 .

5.3.5 Характеризація кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$

Відомо, що люмінесценція кристалів $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ при кімнатній температурі практично загашена. При збудженні поблизу краю фундаментального поглинання ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм) при $T=10$ К реєструється люмінесценція $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм (рис. 5.16). Дослідження фотолюмінесценції кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ від температури показало, що люмінесценція повністю гаситься при $T > 170$ К. Температурна залежність інтегральної інтенсивності люмінесценції кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ представлена на рис. 5.16, вставка. Температурна залежність люмінесценції добре описується формулою Мота з енергією активації $E_a=84$ меВ. Аналогічні температурні залежності для кристалів PbMoO_4 з близькими енергіями активації були отримані в роботах [339, 349].

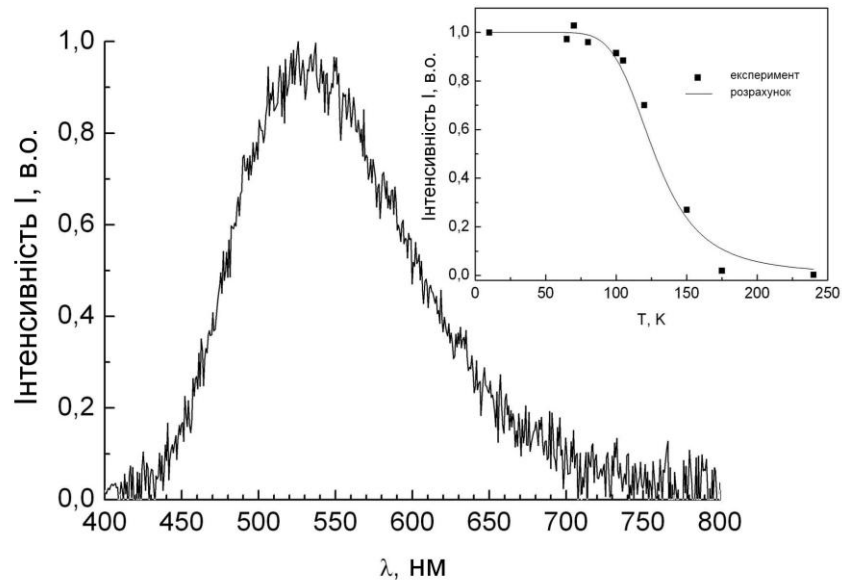


Рисунок 5.16 - Нормалізований спектр фотолюмінесценції кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ при збудженні $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм, $T=10$ К. Вставка - температурна залежність інтегральної інтенсивності люмінесценції.

Вважається, що спектр люмінесценції кристала PbMoO_4 складається з однієї смуги при збудженні в області фундаментального поглинання. Природа люмінесценція пов'язана з випромінюванням внутріцентрових переходів в аніонній групі $(\text{MoO}_4)^{2-}$ [350]. Механізми інших піків люмінесценції спостерігаються в присутності домішок або при утворення дефектів кристалічної структури (наприклад, вакансій) біля аніонної групи. Механізми люмінесценції обумовлені утворенням дефектів кристалічної структури в кристалах PbMoO_4 обговорюються в літературі, наприклад, [351].

З урахуванням отриманих температурно-спектральних характеристик для вирощеного кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ можна зробити висновок, що люмінесцентні властивості кристала узгоджуються з описаними в літературі в рамках відомих механізмів люмінесценції. Таким чином, використання археологічного свинцю та високий рівень очищення не призвели до незвичайних емісійних властивостей вирощеного кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$.

Для дослідження методом сцинтиляційного болометра був виготовлений елемент циліндричної форми з полірованими торцями розміром $\text{Ø}20 \times 30$ мм³ і

масою 57,2 г. Дослідження було проведене протягом 19 годин в кріостаті $^3\text{He}/^4\text{He}$. Експлуатаційні особливості сцинтиляційного болометра, детальна інформація про електроніку кріогенної установки, збір і обробку даних представлена в роботі [329].

Амплітуди теплового і світлового сигналів були прокалібровані за допомогою відомих джерел. Детектор світла був відкалібрований з використанням джерела рентгенівського випромінювання ^{55}Fe . Енергетичну роздільну здатність 590 еВ оцінювали для рентгенівського дублету 5,9 і 6,5 кеВ. При цьому тепловий канал був прокалібрований енергіями від α -реакцій внутрішнього радіоактивного забруднення за допомогою дочірніх нуклідів ланцюга U/Th природного розпаду.

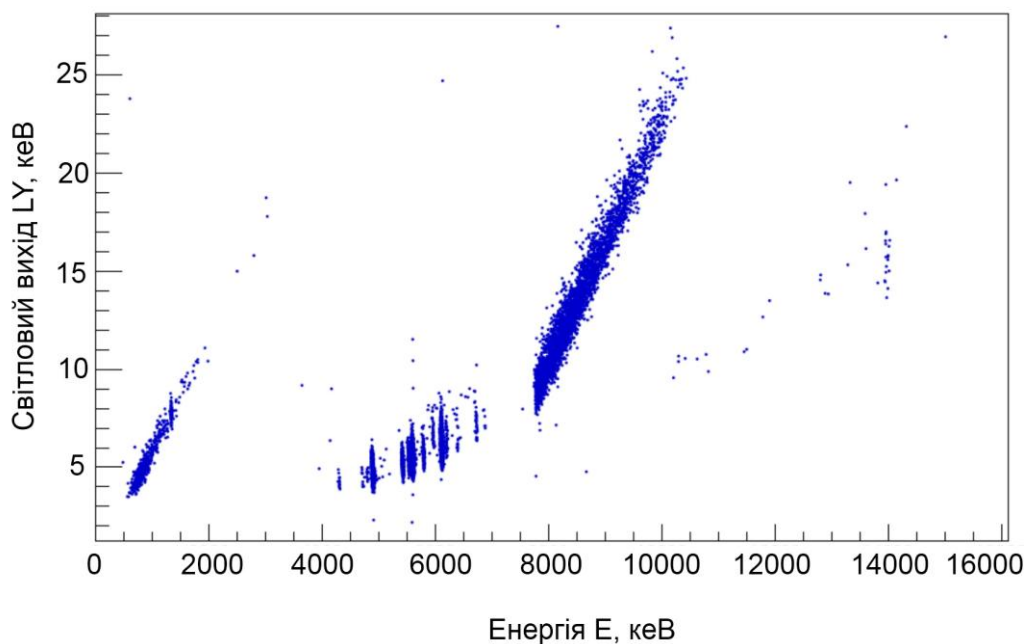


Рисунок 5.17 – Залежність світлового виходу LY від виділеної теплової енергії E для кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$. Чітко ідентифікуються типи подій викликані різними типами частинок та які характеризуються різним світловим виходом LY.

На рис. 5.17 представлена залежність світлового виходу LY від виділеної теплової енергії E для кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$. β/γ і α події (реакції) характеризуються різним світловим виходом відповідно до «закону Біркса»,

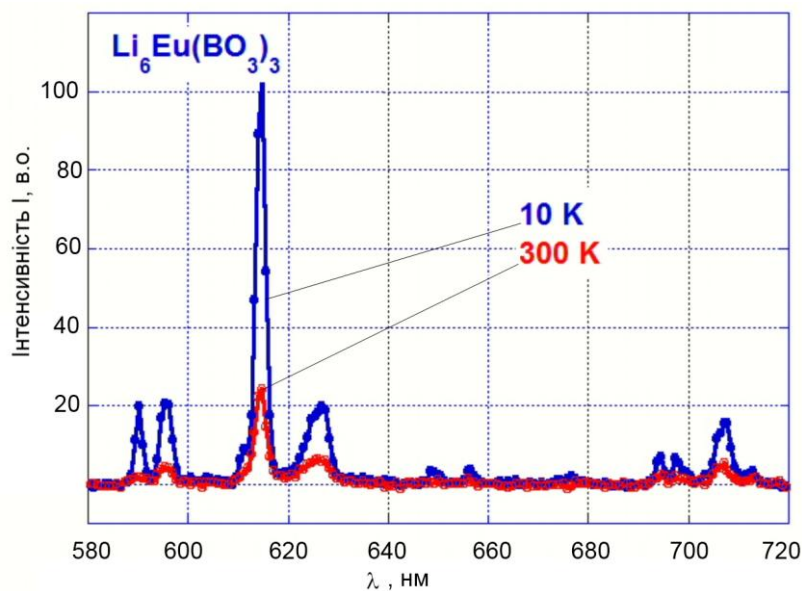
де α події генерують більш низькі світлові сигнали порівняно з β/γ [352]. Так експериментальні точки в діапазоні енергії 0,5-3,0 MeV, пов'язані з γ - індукованими взаємодіями. Дані в енергетичному інтервалі 4-7 MeV пов'язані з α - піками внутрішнього забруднення природного ланцюга U/Th. Дані в енергетичному інтервалі 8-11 MeV обумовлені комбінацією бета-і альфа-подій ^{212}Bi - ^{212}Po . Розподіл експериментальних точок в інтервалі 10-15 MeV викликаний збігом двох окремих α - подій в результаті внутрішнього забруднення від природного ланцюга U/Th розпаду. Чисті β/γ - події характеризуються LY близько 5,2 keV/MeV, тоді як чисті α - події мають більш низький LY на рівні 1,2 keV/MeV.

Незважаючи на те, що при вирощуванні кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ відбулося забруднення, детектор на його основі демонструє прекрасні функціональні характеристики. Детектор на основі кристала $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ забезпечує ідеальну дискримінацію між α - та β/γ подіями через велику різницю світлового виходу LY. Детектор також має надзвичайно високе енергетичне розділення в тепловому каналі для α -частинок (FWHM = 8,4 keV або 0,2% при $E_\alpha = 4870$ keV, ^{226}Ra) і для γ -квантів (FWHM = 5,1 keV або 0,3% при $E_\gamma = 1462$ keV, ^{40}K). Таким чином, при подальшому запобіганню забруднення, а саме при використанні термічних екранів, які не містять радіоактивних ізотопів, запропонована технологія дає можливість забезпечити необхідну якість кристала для дослідження рідкісних ядерних реакцій.

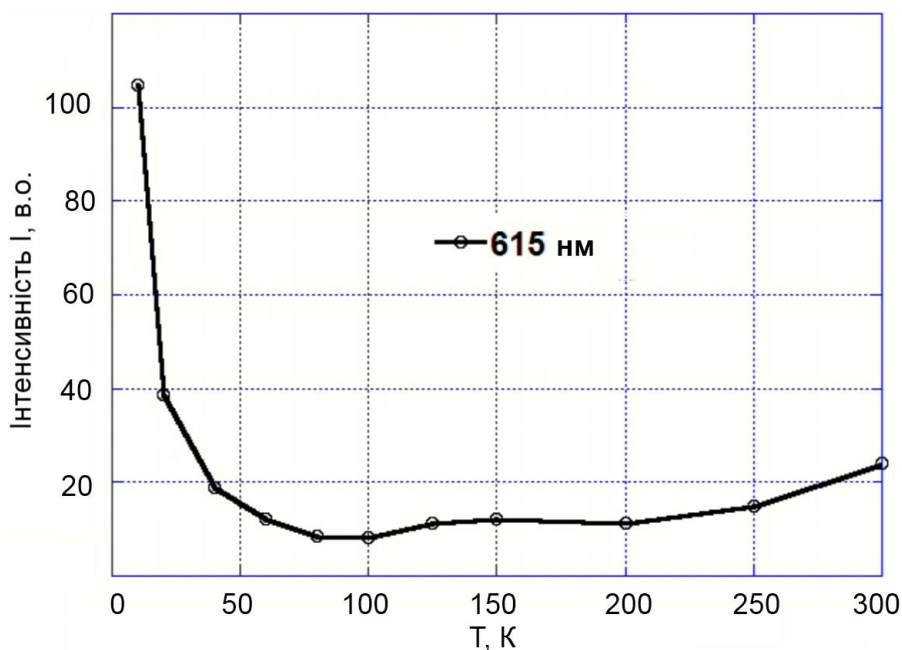
5.3.6 Дослідження α -розпаду ізотопа ^{151}Eu за допомогою кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$

Дослідження спектральних характеристик та α -розпаду ізотопа ^{151}Eu в кристалі $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ було проведено на обладнанні Підземної лабораторії Nazionali del Gran Sasso INFN (Італія). Дослідження стаціонарної люмінесценції було проведено в діапазоні температур від 10 K до 320 K при використанні кріостату, обладнаного берилієвим вікном (модель CCS-100/202 «Janis Research Co»). Для збудження люмінесценції було

використано джерело рентгенівського випромінювання (100 кВ Microfocus X-Ray Source L10101 L10101, «Hamamatsu»). Сигнал люмінесценції реєструвався за допомогою фотонного багатоканального аналізатора РМА-12 Hamamatsu, підключеного до оптичного вікна криостата кварцовим оптичним волокном.



а



б

Рисунок 5.18 – Спектр рентгенлюмінесценції (а) та температурна залежність (б) інтенсивності рентгенлюмінесценції ($\lambda=615$ нм) кристалу $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$.

На рис. 5.18а представлені спектри люмінесценції в спектральному діапазоні 580-720 нм і зареєстровані при 300 К і 10 К. В спектрі люмінесценції спостерігаються лінії, які відповідають переходам $^5D_0-^7F_J$ катіонів Eu^{3+} . Найбільш інтенсивний пік в спектрі люмінесценції розташований при $\lambda=615$ нм. На рис. 5.18б представлена температурна залежність інтенсивності піку $\lambda=615$ нм. Як видно із рис.5.18б, спочатку інтенсивність падає, а в області 10К відбувається різке зростання. Для пояснення такої поведінки необхідно прийняти до уваги наступне. Рідкісноземельні катіони утворюють зигзагоподібні ланцюги в кристалічних структурах ортоборатів $Li_6RE(BO_3)_3$, які розділені в просторі літєвими і борними поліедрми [341]. Просторова ізоляція рідкісноземельних катіонів призводить до зменшення обмінної взаємодії, відповідно, до зменшення концентраційного гасіння люмінесценції. В результаті цього в кристалі $Li_6Eu(BO_3)_3$ спостерігається f-f люмінесценція іонів Eu^{3+} . Інтенсивність f-f люмінесценції іонів Eu^{3+} залежить від ймовірності безвипромінювального переносу енергії між найближчими іонами Eu^{3+} в кристалічній структурі. У рамках припущення дипольно-дипольного взаємодії ймовірність передачі енергії пропорційна r^{-6} , де r - відстань між двома іонами Eu^{3+} [353]. Як видно з рис. 5.18б при зниженні температури в інтервалі 100-300 К, спостерігається монотонне зниження інтенсивності люмінесценції в результаті зменшення відстані між двома сусідніми іонами Eu^{3+} . Це призводить до підвищення ймовірності передачі енергії та, відповідно, зниження інтенсивності люмінесценції. Але в температурному інтервалі 10-80 К інтенсивність люмінесценції різко зростає. Така поведінка може бути обумовлена різким зниженням ймовірності безвипромінювальної передачі енергії в результаті поліморфного фазового переходу при низькій температурі, при якому відбувається збільшення відстані між двома сусідніми Eu^{3+} іонів в кристалічній решітці $Li_6Eu(BO_3)_3$. Аналогічна залежність інтенсивності люмінесценції кристала $Li_6Eu(BO_3)_3$ від температури спостерігалась в роботі [139].

Тривалість експерименту по дослідженню α -розпаду становила 460 годин при використанні $^3\text{He}/^4\text{He}$ кріостата. Амплітуди сигналів в тепловому і світловому каналах були прокалібровані за допомогою стандартних калібрувальних джерел. Амплітуда сцинтиляційного сигналу була прокалібрована джерелом рентгенівського випромінювання ^{55}Fe , розташованого на світловому детекторі з припущенням про лінійну залежність між амплітудою сигналу та енергією світла. Тепловий канал був прокалібрований з використанням найбільш інтенсивних α -піків радіоактивних домішок кристала, а саме ^{147}Sm (2311 keV), ^{232}Th (4083 keV) і ^{226}Ra (4871 keV). Рівень похибки калібрування при 2311 keV менше 1 keV.

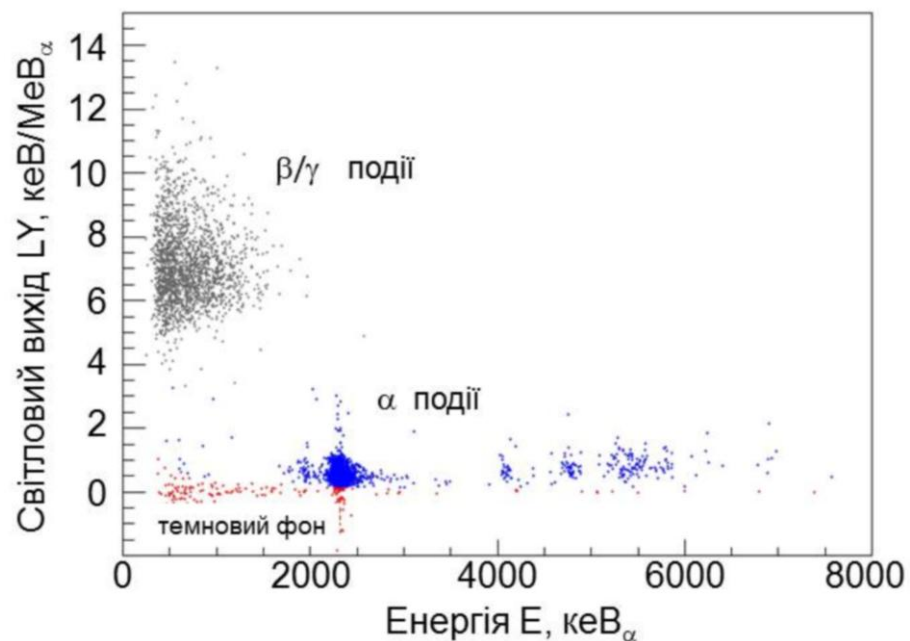


Рисунок 5.19 – Залежність світлового виходу LY від виділеної теплової енергії E для кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$. Ідентифіковані три типи подій, які обумовлені різними ядерними реакціями та характеризуються різним світловим виходом LY.

На рис. 5.19 представлена залежність світлового виходу LY від виділеної теплової енергії E для кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ β/γ і α події (реакції) характеризуються різним світловим виходом відповідно до «закону Біркса», де α події генерують більш низькі світлові сигнали порівняно з β/γ [352]. Це

дозволяє відняти фоновий сигнал і виділити події, обумовлені присутністю радіоактивних ізотопів $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ в кристалі (рис. 5.19). Ці ізотопи входять до складу елементів, які присутні в кристалі в якості неконтрольованих домішок визначених хімічним аналізом – Nd, Sm, Gd, Lu, Hf, W. Їх сумарна концентрація не перевищує 115 ppb.

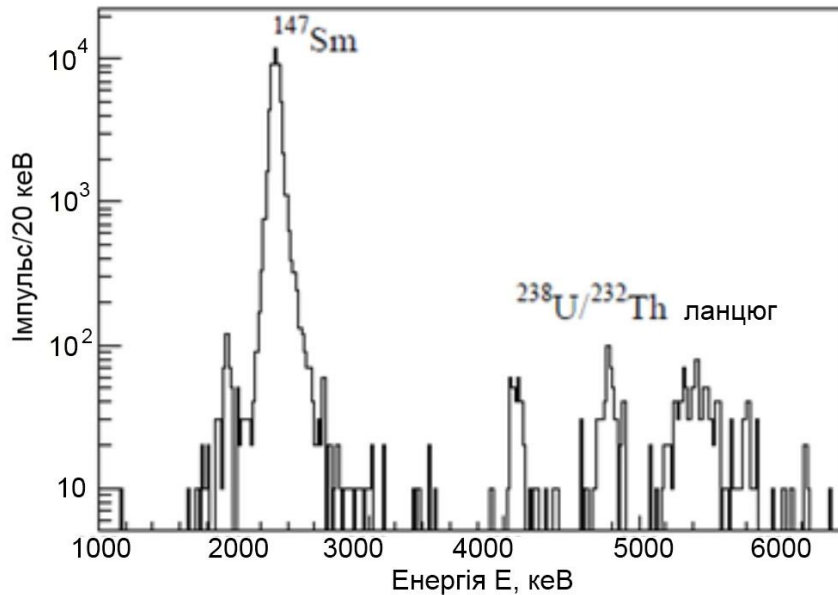


Рисунок 5.20 - Спектр α - джерел кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$.

У енергетичному спектрі на рис. 5.20, на лівій стороні на лінії ^{147}Sm є чіткий пік в області 1900-2000 кеВ, який інтерпретується як α розпад ^{151}Eu . Енергетичне положення піку співпадає з теоретичними оцінками [354-356]. Таким чином, при дослідженні кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ була визначена радіоактивна забрудненість кристала та завдяки високій роздільній здатності сцинтиляційного болометра вперше достеменно зареєстровано α -розпад ізотопу ^{151}Eu . Період напіврозпаду оцінено як $T_{1/2} = (4.62 \pm 0.95(\text{stat.}) \pm 0.68(\text{syst.})) \times 10^{18}$ років.

5.4 Висновки до розділу 5.

1. Для в'яснення можливості використання в сцинтиляційних детекторах нейтронів, вирощені кристали LiB_3O_5 , $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ і $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Ce}$ (RE- Y, Gd) та досліджені їх сцинтиляційні характеристики. Встановлено, що світловий вихід кристалів при збудженні α -частинками з енергією 5,5 MeV від джерела ^{238}Pu не перевищує 8% від світлового виходу кристала германату вісмуту, що недостатньо для практичного використання цих кристалів в сцинтиляційних детекторах.
2. Сумісно з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України на основі кристалів CdWO_4 з вдосконаленими характеристиками розроблені сцинтиляційні блоки детектування, які характеризуються підвищеною ефективністю реєстрації γ - випромінювання в діапазоні 30—300 кеВ і енергетичним розділенням, що знаходиться на рівні сцинтиляційних блоків детектування на основі кристалів NaI:Tl .
3. Сумісно з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України та Інженерним центром «Імпульс» розроблено високочутливий портал для місць пересування пасажирських потоків, який суміщає дві функції – радіаційного монітора та металодетектора. Портал характеризується можливістю реєстрації нейтронів і γ - випромінювання одним детектором на основі монокристалів CdWO_4 та можливістю дискримінації сигналів від металевих предметів і радіоактивних речовин.
4. В рамках завдань фундаментальних міжнародних проектів ядерної фізики по дослідженню ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду, для дослідження 2β -розпаду ізотопів ^{100}Mo методом сцинтиляційного болометра, з використанням свинцю археологічного походження, методом Чохральського був вирощений монокристал $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$. Запропонована технологія забезпечила високі

функціональні характеристики детектора, а саме ефективне розділення подій, обумовлених різними типами ядерних реакцій.

5. В рамках завдань фундаментальних міжнародних проектів ядерної фізики по дослідженню ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду, для дослідження α -розпаду ізотопу ^{151}Eu , методом Чохральського був вирощений монокристал $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$. На його основі був виготовлений елемент для детектора сцинтиляційного болометра і вперше достеменно зареєстровано α -розпад ізотопу ^{151}Eu .

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Вперше розроблені технології вирощування монокристалів складних оксидів (подвійних ортоборатів, ортованадатів, вольфраматів і молібдатів) для виготовлення елементів активних середовищ лазерних приладів, які працюють на довжинах хвиль 1,06 мкм і 1,53 мкм, показана можливість використання кристалів $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ і PbMoO_4 в якості сцинтиляційних болометрів для реєстрації ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду. Основні висновки по дисертації наступні.

1. Розроблено нову технологію вирощування монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$), в основі якій лежить ступінчатий твердофазний синтез при температурах 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C тривалістю 10-12 годин для кожного температурного інтервалу, що забезпечує отримання шихти стехіометричного складу. Продемонстрована можливість вирощування методом Чохральського чистих та активованих іонами РЗЕ (Nd, Yb, Er) монокристалів без домішкових фаз з використанням Pt або Ir тиглів і кристалізації до 70% розплаву.
2. В технології вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) вперше здійснено повне заміщення рідкісноземельного катіона (Y або Gd) в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ на Nd. Методом Чохральського вирощено новий монокристал $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ – перспективний для мікролазерів, розшифрована його кристалічна структура.
3. На основі монокристалів подвійних ортоборатів, $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) створені нові активні елементи для лазерів с довжиною хвилі 1,53 мкм. Сумісно з Білоруським національним технічним університетом розроблені макети лазерів з параметрами: довжина хвилі 1,53 мкм, диференціальний ККД 13%, вихідна потужність до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації. Розроблено лабораторний регламент на вирощування

монокристалів ортоборатів та виготовлення активних елементів для лазерів с довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм (додаток 1).

4. В результаті розробленої технології вирощування вперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм при використанні активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні, а при використанні активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ – з параметрами, що значно перевищують опубліковані в літературі при аналогічному тестуванні.
5. Вперше отримані нецентросиметричні монокристали $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K). Встановлена причина і запропоновані технологічні прийоми усунення характерного для цих кристалів розсіювання світла, що дало змогу використання їх в лазерній техніці. Причиною центрів розсіювання в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) є створення областей збагачених рідкісноземельними катіонами внаслідок перерозподілу катіонів PЗЕ по кристалографічним позиціям M1-M5 із-за різниці іонних радіусів катіонів Ca та PЗЕ.
6. Показано, що ефективність генерації другої гармоніки в кристалі $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ становить 150 одиниць кварцового еталону, а для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K) – знаходиться в межах 3 - 3,5 одиниць. Для кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ (x=1,9; 3,5; 4,9) ефективність генерації другої гармоніки лежить в інтервалі 120-620 одиниць. Отримання нових кристалів з високою нелінійною активністю розширило номенклатуру нелінійно-оптичних матеріалів.
7. На основі кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ створені нові активні елементи для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм і внутрірезонаторним подвоєнням частоти. Вперше з використанням активних елементів кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм з диференціальним ККД 0,99% та 0,87% в режимі вільної генерації, відповідно, що знаходиться на одному рівні з ККД активних елементів комерційних кристалів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ при аналогічному тестуванні з використанням лампового накачування.

8. Вперше вирощені монокристали твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ та досліджено їх властивості. Отримана високотемпературна модифікація $R\bar{3}c$, яка зберігається в інтервалі температур $T_{\text{шт}}-T_{\text{к}}$ та визначені параметри її елементарної комірки. Встановлено, що для кристала $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ відсутній фазовий перехід $R\bar{3}c \rightarrow R3c$.
9. Вирощені, вперше досліджені та ідентифіковані лінії в спектрах КР монокристалів твердих розчинів вольфрамату-молібдату свинцю $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$. Для цих кристалів і кристалів SrWO_4 , CaMoO_4 отримано ВКР випромінювання першої, другої і третьої стоксових компонент.
10. Сумісно з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України та Інженерним центром «Імпульс» розроблено високочутливий портал для місць пересування пасажирських потоків, який суміщає дві функції – радіаційного монітора та металодетектора. Портал характеризується підвищеною ефективністю реєстрації γ - випромінювання в діапазоні 30—300 кеВ, можливістю реєстрації нейтронів і γ - випромінювання одним детектором на основі монокристалів CdWO_4 та можливістю дискримінації сигналів від металевих предметів і радіоактивних речовин (додаток 3).
11. З використанням радіаційночистих компонентів, в тому числі свинцю археологічного походження, методом Чохральського вирощені монокристали PbMoO_4 і $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$, на їх основі створено нові елементи для сцинтиляційних болометрів, які використані у фундаментальних міжнародних проєктах ядерної фізики по дослідженню ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду. За допомогою кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ вперше достеменно зареєстровано α -розпад ізотопу ^{151}Eu (додаток 7).

ВІД АВТОРА

Вважаю необхідним і приємним висловити щире подяку своєму науковому консультанту та керівнику відділу д.т.н. М.Б. Косміні, в якому було виконано роботу. Отримання кристалів було б неможливо без колективних зусиль та справжніх людських відносин співробітників відділу лазерних і сегнетоелектричних кристалів Інституту монокристалів НАН України: н.с. Б.П. Назаренко, провідних інженерів Ю.М. Горобця (захистив кандидатську дисертацію в 2019 році) М.Б. Йолкіна, В.Л. Надточаєва та А.В. Пономаренко, Л.О. Шестакової, О.О. Лукієнко, В.А. Цурикова, техніків К.П. Бурцевої та Ю.І. Богуна. Автор вдячний м.н.с П.В. Матейченко за дослідження кристалів методом РЕМ. Роботи по отриманню та дослідженню кристалів, зокрема нових складів лазерних кристалів, проводилися при безпосередній підтримці директора Інституту монокристалів НАН України, академіка НАН, д.фіз.-мат.н. В.М. Пузікова, який пішов із життя внаслідок тяжкої хвороби в 2014 році.

Щиро вдячний колегам із інших наукових установ України за низку проведених спільних досліджень, дружні поради та поміч при написанні статей та оформленні дисертації: зав. відділу, д.т.н. В.О. Тарасову, с.н.с., к.т.н. Ю.О. Бороденко, провідному інженеру О.В. Зеленський (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м.Харків), зав. відділом, к.х.н. К.Н. Белікову, к.х.н., с.н.с. К.Ю. Брильовій, м.н.с. Л.В. Гудзенко, к.х.н., с.н.с. О.В.Гайдук, к.х.н., с.н.с. В.М. Баумеру (Відділення хімії функціональних матеріалів НАН України, м.Харків), зав. відділом, к.т.н. І.М. Сольському, с.н.с., к.фіз.-мат.н. Д.Ю. Сугаку (НВП «Електрон-Карат», м.Львів), зав. відділом, д.фіз.-мат.н. Ф.А. Данєвичу (Інститут ядерної фізики НАН України, м.Київ).

Хотів би подякувати колегам з провідних європейських наукових установ в галузях кристалографії, лазерної фізики та нелінійної оптики, теплофізики та ядерної фізики за низку важливих експериментальних

результатів: професору В. Пашковичу та співробітникам його лабораторії (Інститут фізики ПАН, м.Варшава, Польща), академіку НАН Білорусі, д.фіз.-мат.н. В.А. Орловичу, с.н.с., к.фіз.-мат.н. С.В. Войтікову та іншим співробітникам відділу (Інститут фізики НАН Білорусі, м.Мінськ, Білорусь), зав. кафедрою, д.фіз.-мат.н. М.В. Кулешову, с.н.с., к.фіз.-мат.н. А.С. Ясюкевічу та іншим співробітникам кафедри (Білоруський національний технічний університет, м.Мінськ, Білорусь), с.н.с, к.фіз.-мат.н. Д.О. Спаському, н.с, к.фіз.-мат.н. Н.Р. Крутяк (НДІ ядерної фізики ім. Д.Б. Скобельцина Московського державного університету ім. М.В. Ломоносова, м.Москва, Росія), професору, д.х.н. С.Ю. Стефановичу (хімічний факультет Московського державного університету ім. М.В.Ломоносова, м.Москва, Росія), професору, д.фіз.-мат.н. П.А. Попову (Брянський державний університет ім. І.Г.Петровського, м.Брянськ, Росія), д-ру С. Пірро, к.фіз.-мат.н. С.С. Нагорному (Підземна лабораторія Гран Сассо, с.Асерджі, Італія), професору, д.фіз.-мат.н. Г.М. Кузьмічовій (Московський державний університет тонких хімічних технологій ім. М.В.Ломоносова, м.Москва, Росія), професору В. Риба-Романовському (Інститут низьких температур і структурних досліджень, м.Вроцлав, Польща).

Робота над дисертацію проходила при повній підтримці всіх членів моєї родини.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. www.laserfocusworld.com/magazines.html.
2. Т.Т. Басиев. Спектроскопия новых ВКР-активных кристаллов и твердотельные ВКР-лазеры // Успехи физических наук. - 1999. - Т.169, №10. - С.1149-1155.
3. B.P. Nazarenko, V.Yu. Pedash, V.A. Tarasov, A.N. Shekhovtsov, O.V. Zelenskaya. Scintillation characteristics of LiB_3O_5 and $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. - 2006. - V.558. - P.551-553.
4. H.J. Kim, A.N. Annenkov, R.S. Boiko, O.A. Buzanov, D.M. Chernyak, J.H. Cho, F.A. Danevich, A.E. Dossovitsky, Gul Rooh, U.K. Kang, M.J. Kim, S.C. Kim, S.K. Kim, Y.D. Kim, V.V. Kobychyev, V.N. Kornoukhov, M.B. Kosmyna, S.J. Lee, J.I. Lee, J.H. Lee, S.S. Myung, B.P. Nazarenko, A.S. Nikolaiko, R.B. Podviyanuk, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, J.H. So, I. Solskii, V.I. Tretyak, A.V. Veresnikova. Neutrino-less double beta decay experiment using CaMoO_4 scintillation crystals // IEEE Transactions on Nuclear Science. -2010. - V. 57, №3. – P.P.1475- 1480.
5. F.A. Danevich, B.V. Grinyov, S. Henry, M.B. Kosmyna, H. Kraus, N. Krutyak, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, B.P. Nazarenko, A.S. Nikolaiko, O.G. Polischuk, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, V.I. Tretyak, Yu.Ya. Vostretsov. Feasibility study of PbWO_4 and PbMoO_4 crystal scintillators for cryogenic rare events experiments // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. - 2010. - V.622. – P.P. 608–613.
6. Н.Р. Крутяк, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, В.Н. Колобанов, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов. Изменение люминесцентных свойств монокристаллов PbWO_4 , легированных PbF_2 // Журнал прикладной спектроскопии. - 2012. - Т.79, №2. – С.С.228-235.
7. M.V. Dobrotvorskaya, Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, P.V. Mateichenko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov. Growth and

- characterization of $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{VO}_4)_7$ crystals (Ln = Y, La, or Gd) // Crystallography Reports. - 2012. - V.57, №7. – P.P. 86-88.
8. T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, S.N. Smetanin, M. Jelínek, V. Kubecek Jr., H. Jelinkova, A.N. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna. Multi-wave SRS oscillation in PbMoO_4 and $\text{PbMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$ crystals under 18 picosecond laser pumping // Laser Physics Letters. - 2012. - V9, №12. – P.P.853–857.
 9. M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, A.E. Gulevich, M.P. Demesh, N.V. Gusakova. Growth and spectroscopy of new laser crystals $\text{Ca}_{10}\text{Yb}_{0.3}\text{K}_{0.1}(\text{VO}_4)_7$ // Functional Materials. – 2012. – V.19, №4. – P.P.552–554.
 10. M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov. Development of growth technologies for the photonic single crystals by the Czochralski method at Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine // Acta Physica Polonica A. – 2013. – V.123, №2. – P.305-313.
 11. P.A. Loiko, A.S. Yasukevich, A.E. Gulevich, M.P. Demesh, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, N.V. Kuleshov, K.V. Yumashev. Growth, spectroscopic and thermal properties of Nd-doped disordered $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ and $\text{Ca}_{10}(\text{Li/K})(\text{VO}_4)_7$ laser crystals // J. Luminescence. - 2013. – V.137. – P.P.252-258.
 12. N. Casali, S.S. Nagorny, F. Orio, L. Pattavina, J.W. Beeman, F. Bellini, L. Cardani, I. Dafinei, S.Di. Domizio, M.L.Di. Vacri, L. Gironi, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, S. Nisi, G. Pessina, G. Piperno, S. Pirro, C. Rusconi, A.N. Shekhovtsov, C. Tomei, M. Vignati. Discovery of the ^{151}Eu α decay. // J. Physics G: Nuclear and Particle Physics. – 2014. – V.41. – 075101 (8 p).
 13. М.П. Демеш, Н.В. Гусакова, А.С. Ясюкевич, Н.В. Кулешов, С.В. Григорьев, Ю.А. Крот, М.Б. Космына, А.Н. Шеховцов. Применение методов Фюхтбауэра–Ладенбурга и соответствия для определения спектров сечений стимулированного испускания неодимовых лазерных сред // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т.6, №2. – С.С. 211–219.

14. M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, I.O. Radchenko, A.N. Shekhovtsov. Characteristics of lasers based on binary vanadate and orthoborate single crystals with disordered structure // *Functional Materials*. – 2015. – V.22, №4. – P.P.446–449.
15. M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Behrooz, P. Romanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.P. Demesh, W. Wierzchowski, K. Wieteska, C. Paulmann. $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7\text{Nd}^{3+}$, a promising laser material: growth, structure and spectral characteristics of a Czochralski-grown single crystal // *J. Crystal Growth*. – 2016. - V.445. - P.P.101–107.
16. M.P. Demesh, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, V.A. Orlovich, I.A. Khodasevich, W. Paszkowicz, A. Behrooz. Growth and spectroscopic properties of $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ single crystal // *Optical Materials*. – 2016. – V.60. – P.P.387-393.
17. I.A. Khodasevich, S.V. Voitikov, V.A. Orlovich, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov. Raman spectra of crystalline double calcium orthovanadates $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) and their interpretation based on deconvolution into Voigt profiles // *J. Applied Spectroscopy*. – 2016. – V.83, №4. – P.P.555-561.
18. G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, A.A. Brykovskiy, V.B. Rybakov, Yu.N. Gorobets, A.N. Shekhovtsov, A. Cousson. Structural investigation of $\text{Pb}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ solid solutions via X-ray and neutron diffraction // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – V.78. – P.P.134-140.
19. V.N. Baumer, L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov. Influence of growth conditions on chemical composition and properties of borate crystals for laser application // *Functional Materials*. – 2016. – V.23, №4. – P.P.546–551.
20. P.A. Popov, S.A. Skrobov, A.V. Matovnikov, M.B. Kosmyna, V.M. Puzikov, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, A. Behrooz, W. Paszkowicz, I.A.

- Khodasevich, N.N. Shereshovets, S.V. Voitikov, V.A. Orlovich. Thermal conductivity investigation of $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE = La, Nd, Gd) and $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M = Li, Na, K) single crystals // *Int. J. Thermophysics.* – 2017. – V.38:10. – 13 p.
21. L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Sulich, J. Z. Domagała, P.A. Popov, S.A. Skrobov. Crystal growth and glass-like thermal conductivity of $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd, Nd) single crystals // *Crystals.* – 2017. – V.7:88. – 9 p.
22. M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, S.M. Aksenov, D.A. Spassky, A.V. Mosunov, S.Yu. Stefanovich. Novel laser crystals in $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ mixed system // *J. Alloys and Compounds.* – 2017. – V.708. – P.P.285-293.
23. M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, I.A. Khodasevich, S.V. Voitikov, V.A. Orlovich. Growth of SrWO_4 and CaMoO_4 single crystals and their characterization by means of Raman spectroscopy // *Functional Materials.* – 2017. – V.24, №4. – P.P.635-639.
24. П.А. Попов, С.А. Скробов, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, К.А. Субботин, Л.И. Ивлева, В.Н. Шлегель, М.Б. Космына, А.Н. Шеховцов. Исследование теплопроводности кристаллов вольфраматов // *Кристаллография.* – 2018. – Т.63, №1. – С.С. 122–127.
25. B.I. Lazoryak, D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, S.Yu. Stefanovich, E.A.Fortalnova, O.V. Baryshnikova, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov. Pure, lithium- or magnesium-doped ferroelectric single crystals $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: cation arrangements and phase transitions // *Zeitschrift fur Kristallographie.* – 2018. – V.233, №7. – P.P.453–462.
26. K.M. Kosyl, W. Paszkowicz, O. Ermakova, D. Wlodarczyk, A.Suchocki, R. Minikayev, J.Z. Domagała, A.N. Shekhovtsov, M.B.Kosmyna, C.Popescu, F.Fauth. Equation of State and Amorphization of $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ (R = La, Nd, Gd): A Combined High-Pressure X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy Study // *Inorganic Chemistry.* – 2018. – V.57(21). – P.P. 13115–13127.

27. B. Lazoryak, D. Deyneko, S. Aksenov, V. Grebenev, S. Stefanovich, K. Belikov, M. Kosmyna, A. Shekhovtsov, A. Sulich, W. Paszkowicz. Influence of lithium and magnesium on the real structure and dielectric properties of $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ single crystals // CrystEngComm. – 2018. – V.20 – P.P.6310-6318.
28. A. Sulich, J.Z. Domagala, J. Härtwig, A.N. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, L.V. Gudzenko, W.Paszkowicz. Nature and spatial distribution of extended defects in Czochralski-grown $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd) orthoborate single crystals // J.Physics D: Applied Physics. – 2019. – V.52. – 055102. – 13 p.
29. D.V. Deyneko, D.A. Petrova, S.M. Aksenov, S.Yu. Stefanovich, O.V. Baryshnikova, S.S. Fedotov, P.C. Burns, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, B.I. Lazoryak Ferroelectricity, ionic conductivity and structural paths for large cations migration in $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ single crystals, $x = 1.9, 3.5, 4.9$ // CrystEngComm. – 2019. – V.21 – P.P.1309-1319.
30. K.N. Gorbachenya, R.V. Deineka, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, A.N. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, N.V. Kuleshov. Er,Yb: $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE=Y, Gd) – novel 1.5 μm laser crystals // Devices and Methods of Measurements – 2019. - Vol. 10, №. 1. – P. 14–22.
31. Ю.О. Бороденко, Б.В. Гриньов, М.Б. Космина, Б.П. Назаренко, Є.М.Селегенєв, О.М.Шеховцов. Радіаційний індикатор для місць пересування пасажирських потоків // Патент 23763, Бюл. №19, опубл. 10.10.12.
32. М.Б. Космина, Б.П. Назаренко, В.М. Пузіков, О.М. Шеховцов. Кристалічний матеріал для активних елементів лазерів ближнього ІЧ діапазону з дискретним перестроюванням частоти на основі ортованадату кальцію, активованого неодимом // Патент №105337, Бюл. №8, опубл. 25.04.14.
33. М.Б. Космина, Б.П. Назаренко, В.М. Пузіков, О.М. Шеховцов. Спосіб отримання кристалічного матеріала на основі рідкісноземельного ортованадату кальція та лантана, активованого неодимом // Патент 99224, Бюл. №10, опубл. 25.05.15.

34. Л.В. Гудзенко, М.Б. Космина, І.О. Радченко, О.М. Шеховцов. Спосіб отримання монофазної шихти для вирощування монокристалів подвійних рідкісноземельно – кальцієвих ортоборатів // Патент №113816, Бюл. №5, опубл. 10.03.17.
35. В.М. Пузиков, Ю.А. Загоруйко, В.К. Комарь, М.Б. Космына, Н.О. Коваленко, А.Н. Шеховцов, Б.П. Назаренко. Новые материалы для фотоники на основе сложных оксидов и соединений $A^{II}B^{VI}$. // В сб. Кристаллические материалы для оптики и электроники. Под ред. В.М.Пузикова. Харьков:ИМК. - 2012. – С.С.476-543.
36. М.Б. Космина, О.М. Шеховцов, І.А. Ходасевич, С.В. Войтіков, В.А. Орлович, М.В. Кулешов, В.Е. Кисіль, К.М. Горбаченя. Нові лазерні і нелінійно-оптичні середовища на основі кристалів подвійних боратів і твердих розчинів вольфраматів і молібдатів // Анотований збірник проектів спільного конкурсу ДФФД-БРФФД. – 2018. – Київ. Академперіодика. – С.С.130-139.
37. A.N. Levchenko, V.B. Tyutyunnik, I.M. Pritula, A.V. Kosinova, A.N. Shekhovtsov, A.L. Babarika, K.O. Govina, L.I. Babarika, V.V.Chizhov, O.T. Nikolov, M.B. Kosmyna. Microwave dielectric properties of some laser crystals // Proceeding of 4 International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL 2008), Ukraine, Alushta, 29 Sept. – 4 Oct., 2008. - P.P.413-415.
38. М.В. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, O. Ermakova, P. Romanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, V.E. Kisel, A.E. Gulevich, M.P. Demesh. Characterization of pure and Yb - doped $Ca_9Y(VO_4)_7$ single crystals // Proceeding of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012) Lviv, Ukraine. – 2012. – P.P.19-20.
39. V.N. Baumer, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, I.O. Radchenko, A.N. Shekhovtsov. Peculiarities of $Ca_3Y_2(BO_3)_4$ crystal growth //

- Proceeding of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2014). Lviv, Ukraine. – 2014. – P.P.145-146.
40. V.N. Baumer, M.B. Kosmyna, P.V. Mateichenko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, I. Ogorodnyk, N. Slobodyanik, A.N. Shekhovtsov, N. Strutynska, I. Zatovsky. Growth, structure and characterization of solid solution $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ single crystals // Proceeding of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2014). Lviv, Ukraine. – 2014. – P.P.22-23.
41. S. Nagorny, L. Pattavina, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, S. Nisi, L. Pagnanini, S. Pirro, K. Schäffner, A.N. Shekhovtsov. $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ scintillating bolometer as detector to searches for the neutrinoless double beta decay of ^{100}Mo // J. Physics: Conf. Ser. – 2017. – V.841. – 012025.
42. M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov. New materials based on binary borates for diode pumped lasers // Materials of International Scientific and Technical Conference “Laser Technologies. Lasers and Their Application”, Ukraine, Truskavets, 7-9 June. – 2017. - P.44-46.
43. Wojciech Paszkowicz, Alexei Shekhovtsov, Miron Kosmyna, Pavel Loiko, Elena Vilejshikova, Roman Minikayev, Przemysław Romanowski, Wojciech Wierzchowski, Krzysztof Wieteska, Carsten Paulmann, Ekaterina Bryleva, Konstantin Belikov, Andrew Fitch. Structure and thermal expansion of $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$: A combined powder diffraction and dilatometric study of a Czochralski-grown crystal // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2017. – V.411. – P.P.100–111.
44. M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov. Peculiarities of lead molybdate crystal growth doped by Nd // Abstracts Book of International Conference “Functional Materials”, Ukraine, Partenit, 3-8 October. – 2005. - P.244.
45. В.Н. Колобанов, Н.Р. Крутяк, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов. Люминесцентные свойства кристаллов PbWO_4 , легированных фтором и

- барием // Тезисы докладов международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», Украина, Харьков, 16-21 ноября. – 2008. – С.67.
46. N.R. Krutyak V.V. Mikhailin D.A. Spasskiy V.N. Kolobanov Yu.N. Gorobets M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov M. Pashkovsky Modification of the optical and luminescence properties of PbWO_4 doped with PbF_2 and BaF_2 properties // Abstracts Book of International Workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE-2009)”, Ukraine, Lviv, 22–26 June. – 2009. – P.104.
47. N.R. Krutyak V.V. Mikhailin D.A. Spasskiy Yu.N. Gorobets M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov Characterization of $\text{PbWO}_4:(\text{PbF}_2, \text{BaF}_2)$ single crystals // Abstracts Book of 7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, Poland, Kraków, 12-17 July. – 2009. – P. 152.
48. Ю.Н. Горобец, М.В. Добротворская, М.Б. Космына, П.В. Матейченко, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов. Выращивание и изучение центров окраски в кристаллах $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) // Тезисы докладов XIV Национальной конференции по росту кристаллов, Россия, Москва, 6-10 декабря. – 2010. - Т.1. - С.352.
49. Ю.М. Горобець, М.Б. Космина, П.В. Матейченко, Б.П. Назаренко, В.М. Пузіков, О.М. Шеховцов. Вирощування та дослідження елементного складу кристалів $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) і $\text{Ca}_{10}\text{Me}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) // Тези доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції «Лазерні технології. Лазери та їх застосування», Україна, Трускавець, 21-24 червня. – 2011. – С.57.
50. А.Н. Шеховцов, М.Б. Космына, П.В. Матейченко, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, П.А. Лойко, А.С. Ясюкевич, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, К.В. Юмашев, А.Е. Гулевич, М.П. Демеш. Выращивание и свойства

- монокристаллов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ // Тезисы докладов конференции стран СНГ по росту кристаллов, Украина, Харьков, 1-5 октября. – 2012. – С.9.
51. М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, А.Н. Шеховцов, Ю.А. Бороденко, В.А. Тарасов, Е.М. Селегенов, А.В. Диденко. Детекторы на основе вольфрамата кадмия для радиационных мониторов и спектрометров // Тезисы конференции стран СНГ по росту кристаллов, Украина, Харьков, 1-5 октября. – 2012. – С.191.
52. Ю.А. Бороденко, В.В. Белогуб, Б.В. Гринев, А.В. Диденко, Е.М. Селегенов, В.А. Тарасов, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, А.Н. Шеховцов, И.А. Еленич, Б.А. Репешко. Разработка стационарного металлодетектора-радиационного монитора // Тезисы докладов 3 международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», Россия, Дубна, 19-23 ноября, 2012. – С.С. 70-71.
53. M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Behrooz, P. Romanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.P. Demesh, W. Wierzchowski, K. Wieteska, C. Paulmann. New $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ laser host: growth and properties Book of Abstracts of 17 International Conference on Crystal growth and Epitaxy, Poland, Warsaw, 11-16 August, 2013. - P.440.
54. L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, W. Paszkowicz, A.N. Shekhovtsov, A. Behrooz, M. Białogłowski. Growth and characterization of disordered double borate laser hosts // Abstracts Book of the 5th International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics, Poland, Warsaw, 3-7 April. – 2016. - P.42.
55. L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, K.N. Gorbachenya, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, W. Paszkowicz, A. Sulich, J.Z. Domagała. Growth and characterization of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ laser crystal // Abstracts Book of International Conference «Oxide Materials for Electronic

- Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017)», Ukraine, Lviv 28 May – 3 June. – 2017. - P.28.
56. Wojciech Paszkowicz, Damian Trzybiński, Krzysztof Woźniak, Tatiana Zajarniuk, Andrzej Szewczyk, Adrian Sulich, Jaroslaw Z. Domagała, Aleksey N. Shekhovtsov, Miron B. Kosmyna. Structure and specific heat of $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ // Abstracts Book of International Conference E-MRS-2017, Poland, Warsaw, 14-19 September. – 2017. - P1.48.
57. A. Sulich, J.Z. Domagała, J. Harwig, W. Paszkowicz, A. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna. Defect Structure Characterization of Czochralski Grown $\text{Ca}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y,Gd) Single Crystals // Abstracts Book of International Conference E-MRS-2017, Warsaw, 14-19 September. – 2017. - P1.47.
58. K. Gorbachenya, V. Kisel, A. Yasukevich, R. Deineka, A. Shekhovtsov, M. Kosmyna, N. Kuleshov. Spectroscopy and diode-pumped laser operation of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE=Y, Gd) laser // Abstracts Book of 8th EPS-QEOD Europhoton Conference, Spain, Barcelona, 2 -7 September, 2018. – P.37.
59. Q. H. Xue, Q. Zheng, Y. K. Bu, F. Q. Jia, and L. S. Qian. High-power efficient diode-pumped $\text{Nd}:\text{YVO}_4/\text{LiB}_3\text{O}_5$ 457 nm blue laser with 4.6 W of output power // Optics Letters. – 2006. - V.31, N8. –P.P. 1070-1072.
60. R. Paschotta, P. Kürz, R. Henking, S. Schiller, and J. Mlynek. 82% efficient continuous-wave frequency doubling of 1.06 μm with a monolithic $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ resonator // Optics Letters. – 1994. - V.19, N17. –P.P. 1325-1327.
61. P.A. Budni, L.A. Pomeranz, M.L. Lemons, C.A. Miller, J.R. Mosto. Efficient mid-infrared laser using 1.9- μm -pumped $\text{Ho}:\text{YAG}$ and ZnGeP_2 optical parametric oscillators // J. Optical Society of America B. – 2000. - V.17, №5. – P.P. 723-728.
62. Yanqing Liu, Fang Zhang, Zhengping Wang, Fapeng Yu, Lei Wei, Xinguang Xu and Xian Zhao. $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, a first wide waveband borate Raman laser crystal with

- strong Raman effects and outstanding anti-optical damage ability // J. Material Chemistry C. – 2015. – V.3. – P.P.10687-10694.
63. M. Frank, S.N Smetanin, M. Jelínek, D. Vyhlídal, L.I.Ivleva, P.G.Zverev, V. Kubeček. Highly efficient picosecond all-solid-state Raman laser at 1179 and 1227 nm on single and combined Raman lines in a BaWO₄ crystal // Optics Letters. – 2018. - V.43, N11. –P.P.2527-2530.
64. Н. В. Кравцов. Основные тенденции развития твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой // Квантовая электроника. – 2001. – Т.31, №8. – С.С.661–677.
65. Ю. П. Мачехин, Д. Н. Приходько. Кольцевые чип лазеры для оптических стандартов частоты // Прикладная радиоэлектроника. – 2009. – Т.8, № 1. – С.С.99-105.
66. И.В.Головин Спектральные и амплитудные характеристики твердотельных монолитных источников лазерного излучения. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. - М. 1997. - 21 с.
67. M. Iberler and K. Frank. Small-size pulsed lasers in medical applications //Conference Record of the Twenty-Fifth International Power Modulator Symposium, 2002 and 2002 High-Voltage Workshop. – Hollywood. – CA. – USA. – 2002. – P.P. 608-611.
68. Qian Peng, Asta Juzeniene, Jiyao Chen, Lars O Svaasand, Trond Warloe, Karl-Erik Giercksky and Johan Moan. Lasers in medicine // Reports on Progress in Physics. – 2008. – V.71. – 056701. – 28 p.
69. Y. Xiao, F. Brunet, M. Kanskar, M. Faucher, A. Wetter, N. Holehouse. 1-kilowatt CW all fiber laser oscillator pumped with wavelength beam combined diode stacks // Optics Express. – 2012. – V.30, N.3. – P.P. 3296-3301.
70. Degang Xu, Yuye Wang, Haifeng Li, Jianquan Yao, Yuen H. Tsang. 104 W high stability green laser generation by using diode laser pumped intracavity frequency doubling Q-switched composite ceramic Nd:YAG laser. // Optics Express. – 2007. – V.15, N.7. – P.P. 3991-3997.

71. Jianxiu Zhang, Lirong Wang, Yang Wu, Guiling Wang, Peizhen Fu, Yicheng Wu. A 7.81 W 355 nm ultraviolet picosecond laser using $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ as a nonlinear optical crystal // Optics Express. – 2011. – V.19, N.18. – P.P.16722-16729.
72. Zhaoyu Ren, Zhimeng Huang, Sen Jia, Yan Ge, Jintao Bai. 532 nm laser based on V-type doubly resonant intra-cavity frequency-doubling // Optics Communications. – 2009. – V.282, N. 2. – P.P.263-266.
73. Haowei Chen, Xiuyan Chen, Xiu Li, Yao Hou, Siyuan Wang, Zhaoyu Ren, Jintao Bai. High average power Q-switched green beam generation by intracavity frequency doubling of diode side pumped Nd:YAG/HGTR-KTP laser // Optics & Laser Technology. – 2009. – V. 41, N1. – P.P.1-4.
74. Hee-Jong Moon, Jonghoon Yi, Yongjoo Rhee, Byungheon Cha, Jongmin Lee. Characteristics of an Intracavity Frequency Doubled Nd:YAG Laser Pumped by High Power Diode Arrays // J. Korean Physical Society. – 1999. – V.35, N.3. – P.P. 254-257.
75. V.I. Dashkevich, V.A. Orlovich, A.P. Shkadarevich. Intracavity Raman laser generating a third stokes component at 1.5 μm // J. Applied Spectroscopy. - 2009. - V.76. № 5. - P.P. 685-691.
76. А.В. Гаврилов, М.Н. Ершков, А.В. Федин. ВКР-лазер с внутрирезонаторным преобразованием лазерного излучения на длине волны 1.34 мкм в кристалле BaWO_4 // Квантовая электроника. – 2013. – Т.43, №12. – С.С.1107–1109.
77. П.Г. Зверев, Л.И. Ивлева. Лазер на Nd:YVO_4 с внутрирезонаторным ВКР в кристалле BaWO_4 для безопасного для глаз спектрального диапазона // Квантовая электроника. – 2012. - Т.42, №1. – С.С.27–30.
78. Z. Chu, U.N. Singh, T.D. Wilkerson. A self-seeded SRS system for generation of 1.54 μm eye-safe radiation // Optics Communications. – 1990. – V.75, N. 2. – P.P.15-18.
79. М.Б. Космина. Технології отримання оксидних монокристалів і елементів для лазерної, сцинтиляційної техніки і пристроїв оптичного запису

інформації // Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. - 2011. – Київ. – 314 с.

80. X. Mateos, P. Loiko, J. M. Serres, K. Yumashev, U. Griebner, V. Petrov, M. Aguiló, F. Díaz. Efficient micro-lasers based on highly doped monoclinic double tungstates // IEEE J. Quantum Electronics. – 2017. – V. 53, N.3. - P.P. 1-10.
81. A.L. Moura, L.J.Q. Maia, A.S.L. Gomes, C.B. de Araújo. Optimal performance of NdAl₃(BO₃)₄ nanocrystals random lasers // Optical Materials. – 2016. – V.62. – P.P. 593-596.
82. А.О. Матковський. Матеріали квантової електроніки. – Л.:Ліга-Прес. – 2000. - 292 с.
83. H. Stange, K. Petermann, G. Huber, E.W. Duczynski. Continuous wave 1.6μm laser action in Er doped garnets at room temperature // Applied Physics B. – 1989. – V.49. - P.P.269-273.
84. Г.М. Зверев, Г.Я. Колодный, А.М. Онищенко. Безизлучательные переходы между уровнями терзвалентных редкоземельных ионов в кристаллах иттриево-алюминиевого граната // ЖЭТФ. – 1971. – Т. 60. - С.С.920-927.
85. T.I. Schweizer, T. Jensen, E. Neumann, G. Huber. Spectroscopic properties and diode pumped 1.6 μm laser performance in Yb-codoped Er:Y₃Al₅O₁₂ and Er:Y₂SiO₅ // Optics Communications. – 1995. – V.118. - P.P.557-561.
86. I. Sokolska, E. Neumann, S. Kück, and T. Lukasiewicz. Laser oscillation of Er:YVO and Er,Yb:YVO₄ crystals in the spectral range around 1.6 μm // Applied Physics B. – 2000. - V.71. - P.P.893–896.
87. https://www.kigre.com/products/laser_glass.htm.
88. С.Е. Свечков. 1.5 мкм иттербий-эрбиевые лазеры с диодной накачкой - элементная база и генерационные возможности // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – 2005. – М. – 37 с.

89. S.Taccheo, G.Sorbello, P.Laporta, G.Karlsson, F.Laurell. 230-mW diode-pumped single-frequency Er:Yb laser at 1.5 μm // IEEE Photon. Technol. Lett. – 2001. – V.13. - P.P. 19–21.
90. Технология стекла. Под ред. И.И. Китайгородского. – 1967. – М.:Изд-во литературы по строительству. - 564 с.
91. К.Н. Горбаченя. Спектроскопические свойства и генерационные характеристики лазерных кристаллов с ионами эрбия в спектральной области 1,5-1,6 мкм при селективной накачке // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. – 2018. – Минск. – 23 с.
92. K.N. Gorbachenya, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, and N.V. Kuleshov. High efficient continuous-wave diode pumped Er,Yb:GdAl₃(BO₃)₄ laser // Optics Letters. -2013. – V.38. – P.P. 2446-2448.
93. P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper, Huaidong Jiang, Jiyang Wang. Optimization of Er,Yb:YCOB for CW Laser Operation // IEEE J. Quantum Electronics. – 2004. - V.40, N.11. - P.P. 1575-1582.
94. B. Denker, B. Galagan, L. Ivleva, V. Osiko, S. Sverchkov, I. Voronina, J.E. Hellstrom, G. Karlsson, F. Laurell. Luminescent and laser properties of Yb,Er-activated GdCa₄O(BO₃)₃ - a new crystal for eye safe 1.5 micrometer lasers // Applied Physics B. – 2004. – V.79. – P.P. 577-581.
95. J. Huang, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo, and Y. Huang. High efficient 1.56 μm laser operation of Czochralski grown Er,Yb:Sr₃Y₂(BO₃)₄ crystal // Optics Express. – 2008. – V.16. – P.P.17243-17248.
96. J.H. Huang, Y.J. Chen, X.H. Gong, Y.F. Lin, Z.D. Luo, Y.D. Huang. Growth, polarized spectral properties, and 1.5–1.6 μm laser operation of Er,Yb:Sr₃Gd₂(BO₃)₄ crystal // Applied Physics B. – 2009. – V.97. – P.P. 431-437.
97. Yisheng Huang, Shijia Sun, Feifei Yuan, Lizhen Zhang, Zhoubin Lin. Spectroscopic properties and continuous-wave laser operation of

- $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ crystal // *J. Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 695. – P.P. 215-220.
98. N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, V.E. Kisel, N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, N.V. Kuleshov. Crystal growth and laser properties of new $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R=Yb, Er) crystals // *Optical Materials*. – 2001. – V.30. – P.P.161-163.
99. Young Moon Yua, Jung Jin Jub, Myoungsik Cha. Growth and spectroscopic properties of Er,Yb :YCOB crystals // *J. Crystal Growth*. – 2001. – V.229. – P.P.175–178.
100. B. Schmaul, G. Huber, R. Clausen, B. Chai, P. Li, Kam Wa, M. Bass. $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$ continuous wave cascade laser operation at 1620 and 2810 nm at room temperature // *Applied Physics Letters*. – 1993. – V.62. – P.P. 541-543.
101. N.V. Kuleshov, A.A. Lagatsky, A.V. Podlipensky, V.P. Mikhailov, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, S. Hartung and G. Huber. Fluorescence dynamics, excited-state absorption, and stimulated emission of Er^{3+} in $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ // *J. Optical Society of America B*. – 1998. – V. 15. - P.P.1205–12.
102. T.Y. Fan, A. Cordova-Plaza, M.J.F. Digonnet, R.L. Byer, H.J. Shaw: $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ spectroscopy and laser devices // *J. Optical Society of America B*. – 1986. – V.3, N.1. – P.P. 140–147.
103. E. Montoya, J. Capmany, L.E. Bausa, T. Kellner, A. Diening, G. Huber. Infrared and selffrequency doubled laser action in Yb^{3+} -doped $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V.74, N.21. – P.P. 3113–3115.
104. D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia Sole, Z.D. Luo, A.D. Jiang. Continuous-wave laser properties of the self-frequency-doubling $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ crystal // *J. Optical Society of America B*. – 1998. – V.15, N.6. – P.P. 1656–1662.
105. H. Hemmati. Diode-pumped self-frequency-doubled neodymium yttrium aluminum borate (NYAB) laser // *IEEE J. Quantum Electronics*. – 1992. – V.28, N.4. – P.P.1169–1171.

106. D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia Sole. Red, green, and blue laser light from a single Nd:YAl₃(BO₃)₄ crystal based on laser oscillation at 1.3μm // Applied Physics Letters. – 1999. – V.75, N.3. – P.P. 325–327.
107. D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia Sole. Continuous wave laser radiation at 669 nm from a self-frequency-doubled laser of YAl₃(BO₃)₄:Nd³⁺ // Applied Physics Letters. – 1999. – V.74, N.13. – P.P. 1788–1790.
108. M. Huang, Y. Chen, X. Chen, Y. Huang, Z. Luo. A CW blue laser emission by self-sum-frequency mixing in Nd³⁺:GdAl₃(BO₃)₄ // Optics Communications. – 2002. – V.208, N.1–3. – P.P. 163–166.
109. A. Brenier, C. Tu, J. Li, Z. Zhu, B. Wu. Self-sum- and -difference-frequency mixing in GdAl₃(BO₃)₄:Nd³⁺ for generation of tunable ultraviolet and infrared radiation // Optics Letters. – 2002. – V.27, N.4. – P.P. 240–242.
110. F. Mougél, G.Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, J.M. Benitez, D.Vivien. Infrared laser performance and self-frequency doubling of Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ (Nd:GdCOB) // Optical Materials. – 1997. – V.8. – P.P. 161–173.
111. C.Wang, H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, Y.T. Chow, X. Liu, R. Cheng, Z. Yang, S. Zhang, L. Sun. Thermal, spectroscopic properties and laser performance at 1.06 and 1.33μm of Nd:Ca₄YO(BO₃)₃ and Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ crystals. // J. Crystal Growth. – 2000. – V. 220. – P.P. 114–120.
112. F. Mougél, F. Auge, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Balembois, P. Georges, A. Brun. New green self-frequency-doubling diode-pumped Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ laser // Applied Physics B. – 1998. – V.67, N.5. – P.P. 533–535.
113. J. Wang, Z. Shao, J. Wei, X. Hu, Y. Liu, B. Gong, G. Li, J. Lu, M. Guo, M. Jiang. Research on growth and self-frequency doubling of Nd:ReCOB (Re =Y or Gd) crystals // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2000. – V.40, N.1–4. – P.P. 17–31.
114. J. Capmany, J. Garcia Sole. Second harmonic generation in LaBGeO₅:Nd³⁺ // Applied Physics Letters. – 1997. – V.70, N.19. – P.P. 2517–2519.

115. J. Capmany, L.E. Bausa, J. Garcia Sole, R. Moncorge, A.V. Butashin, B.V. Mill, A.A. Kaminskii. Fluorescence and 1.06–0.53 μ m second harmonic generation in Nd³⁺ doped LaBGeO₅ // J. Luminescence. – 1994. – V. 60–61. – P.P. 78–80.
116. J. Capmany, D. Jaque, J. Garcia Sole. Continuous wave laser radiation at 1314 and 1386 nm and infrared to red self-frequency doubling in nonlinear LaBGeO₅:Nd³⁺ crystal // Applied Physics Letters. – 1999. – V.75, N.18. – P.P. 2722–2724.
117. J. Capmany, L.E. Bausa, D. Jaque, J. Garsia Sole, A.A. Kaminskii. CW end-pumped Nd³⁺:LaBGeO₅ mini laser for self-frequency doubling // J. Luminescence. – 1994. – V. 72–74. – P.P. 816–818.
118. J. Capmany, D. Jaque, J. Garcia Sole, A.A. Kaminskii. Continuous wave laser radiation at 524 nm from a self-frequency-doubled laser of LaBGeO₅:Nd³⁺ // Applied Physics Letters. – 1998. – V.72, N.5. – P.P. 531–533.
119. H. Nishioka, W. Odajima, T. Tatenno, K. Ueda, A.A. Kaminskii, A.V. Butashin, S.N. Bagaev, A.A. Pavlyuk. Femtosecond continuously tunable second harmonic generation over entire-visible range in orthorhombic acentric Gd₂(MoO₄)₃ crystals // Applied Physics Letters. – 1997. – V.70, N.11. – P.P. 1366–1368.
120. S.I. Kim, J. Kim, S.C. Kim, S.I. Yun, T.Y. Kwon. Second harmonic generation in the Gd₂(MoO₄)₃ crystal grown by the Czochralski method // Materials Letters. – 1995. – V.25, №5–6. – P.P.195–198.
121. R.C. Miller, W.A. Nordland, K. Nassau: Nonlinear optical properties of Gd₂(MoO₄)₃ and Tb₂(MoO₄)₃ // Ferroelectrics. – 1971. – V. 2, N.2. – P.P. 97–99.
122. P.Cerný, H.Jelínková, P.G.Zverev, T.T.Basiev. Solid state lasers with Raman frequency conversion // Progress in Quantum Electronics. – 2004. – V.28, N.2. – P.P.113-143.

123. А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов, М.:Мир. - 1973. – 437 с.
124. Д.В. Бакин, Л.М. Дорожкин, Ю.И. Красилов, Н.Т. Кузнецов, А.В. Потемкин, Х.С. Таджи-Аглаев, А.В. Шестаков. Высокоточные активные нелинейные среды на основе оксидов // ДАН СССР, серия Химия. – 1987. – Т.292, №1. – С.С.97-102.
125. Т.Т. Басиев, В.В. Осико. Новые материалы для ВКР-лазеров // Успехи химии. - 2006. - Т. 75, N 10. - С.С. 939-955.
126. Т.Т. Басиев, М.Е. Дорошенко, Л.И. Ивлева, В.В. Осико, М.Б. Космына, В.К. Комарь, Я. Шульц, Х. Еленкова. Генерационные свойства ВКР-активных кристаллов молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Nd^{3+} при селективной оптической накачке // Квантовая электроника. – 2006. - Т.36, №8. - С.720-726.
127. Т.Т. Basiev, S.V. Vassiliev, М.Е. Doroshenko, V.V. Osiko, V.M. Puzikov, М.В. Kosmyna Laser and self-Raman-laser oscillations of $PbMoO_4:Nd^{3+}$ crystal under laser diode pumping // Optics Letters. – 2006. - V.31, N1. - P.65-67.
128. G. Jia, C. Tu, A. Brenier, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang, B. Wu. Thermal and optical properties of $Nd^{3+}:SrWO_4$: a potential candidate for eye-safe 1.517 μm Raman lasers // Applied Physics B. - 2005. - V. 81.- P.P. 627-632.
129. В.Д. Аллен. Регистрация нейтронов. – 1962. – М.:Госатомиздат. – 196 с.
130. Атлас эффективных нейтронных сечений элементов. - 1955. – М.:АН СССР. – 260 с.
131. Н.А. Власов. Нейтроны. - 1971. - М.:Наука. – 470 с.
132. I. Sharpe. Nuclear radiation measurement. – 1960. - London: Temple Press Ltd.– P. 23–32.
133. В.И. Калашникова, М.С. Козодаев. Детекторы элементарных частиц. - 1966. – М.:Наука. - 408 с.
134. C.W.E. van Eijk. Inorganic scintillators for thermal neutron detection // Radiation measurements. – 2004. – V.38. – P.337-342.

135. Ф.А. Даневич. Сцинтилляторы в астрофизике частиц // Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. – 2009. - Харьков: ИСМА. – с. 54-92.
136. D. Dassie, R. Eschbach, F. Hubert, Ph. Hubert, M.C. Isaak, C. Izak, F. Leccia, P. Mennrath, A. Vareille, C. Longuemare, F. Mauger, F. Danevich, V. Kouts, V.I. Tretyak, Yu. Vassilyev, Yu. Zdesenko, A.S. Barabash, V.N. Kornoukhov, Yu.B. Lepikhin, V.I. Umatov, I.A. Vanushin, C. Augier, D. Blum, J.E. Campagne, S. Jullian, D. Lalanne, F. Laplanche, F. Natchez, G. Pichenot, G. Szklarz, R. Arnold, J.L. Guyonnet, T. Lamhamdi, I. Linck, F. Piquemal, F. Scheibling, V. Brudanin, V. Egorov, O. Kochetov, V. Kovalenko, A. Nozdrin, Ts. Vylov, Sh. Zaparov, H.W. Nicholson, C.S. Sutton. Two-neutrino double- β decay measurement of ^{100}Mo // Physical Review D. – 1995. – V. 51. – P.P. 2090–2100.
137. K. Kume, H. Ejiri, K. Fushimi, R. Hazama, K. Kawasaki, V. Kouts, N. Kudomi, K. Nagata, V. Malishko, H. Ohsumi, K. Okada, H. Sano, T. Senoo, T. Shibata, T. Shima, J. Tanaka, Yu. Zdesenko. Double beta decays of ^{116}Cd // Nuclear Physics A. – 1994. – Vol. 577. – P.P. 405–410.
138. F.A. Danevich, A.Sh. Georgadze, V.V. Kobychiev, S.S. Nagorny, A.S. Nikolaiko, O.A. Ponkratenko, V.I. Tretyak, S.Yu. Zdesenko, Yu.G. Zdesenko, P.G. Bizzeti, T.F. Fazzini, P.R. Maurenzig. α activity of natural tungsten isotopes // Physical Review C. – 2003. – V.67. - 014310.
139. Rekia Belhoucif, Matias Velázquez, Yannick Petit, Olivier Pérez, Benoît Glorieux, Oudomsack Viraphong, Pierre de Marcillac, Noël Coron, Lidia Torres, Emmanuel Véron, Abdel Hamid Kellou, Philippe Veber, Rodolphe Decourt, Hassan El Hafid. Growth and spectroscopic properties of ^6Li - and ^{10}B enriched crystals for heat-scintillation cryogenic bolometers used in the rare events searches // CrystEngComm. – 2013. – V.15. – P.P. 3785-3792.
140. L. Pattavina. Scintillating bolometers: a promising tool for rare decays search // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2013. – V. 732. – P.P. 415–418.

141. Handbook of Radioactivity Analysis. Ed. by M.F. L'Annunziata. – 2012. - Academic Press. - 1418 p.
142. H.U. Bambauer und B. Kindermann Darstellung und kristallographische Daten von Orthoboraten $(\text{SE})_2\text{Ca}_3[\text{BO}_3]_4$ // Zeitschrift für Kristallographie. – 1978. - B.147. - S.S. 63—74.
143. B.V. Mill, A.M. Tkachuk, G.I. Ershova, D.I. Mironov, A.A.Nikitichev. Growth and spectroscopic properties of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ -Nd (Ln-Y, La, Gd) crystals // Optics and Spectroscopy. – 1996. – V.81. – P.P.226-229.
144. Б.В. Миль, А.М. Ткачук, Г.И.Ершова, Е.Л.Белоконева, Д.И.Миронов, И.К.Разумова. Выращивание, структура и интенсивности спектров кристаллов // Оптика и спектроскопия. – 1998. – V.84. – С.С.184-181.
145. B.V. Mill, A.M. Tkachuk, E.L. Belokoneva, G.I. Ershova, D.I. Mironov, I.K. Razumova. Spectroscopic studies of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ -Nd (Ln-Y, La, Gd) crystals // J. Alloys and Compounds. – 1998. – V.275–277. – P.P.291–294.
146. Paul-Henri Haumesser, Romain Gaume, Jean-Marie Benitez, Bruno Viana, Bernard Ferrand, Gerard Aka, Daniel Vivien. Czochralski growth of six Yb-doped double borate and silicate laser materials // J. Crystal Growth. - 2001. - V.233. – P.P.233–242.
147. Bo Wei, Zushu Hu, Zhoubin Lin, Lizhen Zhang, Guofu Wang. Growth and spectral properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // J. Crystal Growth. – 2004. - V.273. – P.P.190–194.
148. Chaoyang Tu, Yan Wang, Zhenyu You, Jianfu Li, Zhaojie Zhu, BaiChang Wu. The growth and spectroscopic characteristics of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$ crystal // J. Alloys and Compounds. – 2004. – V. 368. – P.P.123–125.
149. Paul-Henri Haumesser, Romain Gaume, Bruno Viana, and Daniel Vivien. Determination of laser parameters of ytterbium doped oxide crystalline materials // J. Optical Society of America B. – 2002. – V.19, N.10. – P.P.2365-2375.

150. Alain Brenier, Chaoyang Tu, Yan Wang, Zhenyu You, Zhaojie Zhu, and Jianfu Li. Diode-pumped laser operation of Yb³⁺-doped Y₂Ca₃B₄O₁₂ crystal // J. Applied Physics. – 2008. - V.104. – P.P. 013102-5.
151. Yuexia Ji, Yan Wang, Jiafeng Cao, Zhenyu You, Yeqing Wang, Chaoyang Tu. Spectroscopic analysis of Nd³⁺:Ca₃Gd₂(BO₃)₄ crystal and laser operating at 1.06 μm // J. Alloys and Compounds. – 2011. - V. 509. – P.P. 9753– 9757.
152. Zhongben Pan, Jie Ma, Honghao Xu, Dingyuan Tang, Huaqiang Cai, Haohai Yu, Huaijin Zhang and Jiyang Wange. 251 fs pulse generation with a Nd³⁺-doped Ca₃Gd₂(BO₃)₄ disordered crystal // RSC Advances. – 2012. – V.5. – P.P 44137–44141.
153. Y.Zhang, X.L.Chen, J.K. Liang, T.Xu, Y.P.Xu. Phase relations in the system Y₂O₃ –CaO–B₂O₃ // J. Alloys and Compounds. – 2001. – V.327. – P.P.132–135.
154. R. Mockel, Ch. Reuther, J. Gotze. REECOB: 20 years of rare earth element calcium oxoborates crystal growth research // J. Crystal Growth. – 2013. – V.371 – P.P. 70-76.
155. Ю.М. Горобець. Діелектричні, оптичні параметри та точкові дефекти лазерних монокристалів молібдату і вольфрамату свинцю, активованих іонами неодиму // Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. - 2019. – Харків.– 132 с.
156. D.T.J. Hurle. Surface aspects of crystal growing from the melt // Advances in Colloid Interface Science. – 1981. – V.15. – P.P.101-130.
157. G. Winzer, P.G. Mockel, W.W. Kruhler. Laser emission from miniaturized NdAl₃(BO₃)₄ crystals with directly applied mirrors // IEEE J. Quantum Electronics. – 1978. – V.14, №11. – P.P.840 – 843.
158. D.K. Bowen and B K Tanner. High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography, London: Taylor and Francis. – 1998. – 264 p.
159. В.Г. Лютцау, Ю.М. Фишман. Метод дифракционной топографии на основе сканирования в широком пучке рентгеновских лучей // Кристаллография. – 1969. – Т.14, №. 5. – С.С. 835-839.

160. Б.М. Ровинский, В.Г. Лютцау, А.А. Ханонкин. Рентгенографические методы исследования структурных несовершенств и дефектов решетки в кристаллических материалах // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – 1971. - № 9. – С.С. 3—35.
161. S. Kozaki, H. Hashizume, K. Kohra. High-resolution video display of X-ray topographs with the divergent Laue method // Japanese J. Applied Physics. – 1972. – V. 11, № 10. –P.P. 1514-1518.
162. S.Ivanov, V.Ya.Zhurov. ICDD Database 2000. - PDF480310.
163. S.Ivanov, V.Ya.Zhurov. ICDD Database 2000. - PDF480293.
164. R.D. Shannon Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallographica. - 1976. - A32. – P.P. 751-767.
165. А.А. Немодрук, З.К. Каралова. Аналитическая химия бора. - 1964. — М.: Наука. — 283 с.
166. Н.С. Фрумина, Е.С. Кручкова, С.П. Муштакова. Аналитическая химия кальция. - 1974. — М.: Наука. — 252 с.
167. Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. - 1966. — М.: Наука. — 378 с.
168. Т.В.Шеина, К.Н.Беликов, Е.Ю. Брылёва. Определение основных компонентов в монокристаллах оксидных соединений на основе Li, V, Sr, La, Cd методами атомной спектрометрии // Заводская лаборатория. - 2011. - Т. 77. № 11. – С.С. 11-16.
169. Л.В. Гудзенко. Особенности определения основных компонентов некоторых сложных боратов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – V.84, №1. – С.С. 21-28.
170. Г.Шварценбах, Г.Флашка. Комплексометрическое титрование. - 1970. — М.: Химия. — 360 с.
171. Ю.В. Зоренко. Люмінесценція монокристалів і монокристалічних плівок окисних сполук з структурою гранату та перовскіту // Дисертація на

- здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук. - 2008. - Львів - 327 с.
172. Н. van Limpt, R. Beerkens, S. Cook, R. O'Connor, J. Simon. Modelling the evaporation of boron species. Part 1. Alkali-free borosilicate glass melts // European J. Glass Science and Technology A. – 2011. – V. 52, № 3 – P.P. 77–87.
173. ГОСТ 2999-75. Метод измерения твердости по Виккерсу.
174. Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. - М. Мир. - 1979. - 286 с.
175. N.N. Sirota, P.A. Popov, I.A. Ivanov. The thermal conductivity of monocrystalline gallium garnets doped with rare-earth elements and chromium in the range 6-300 K // Crystal Research and Technology. - 1992. - V.27, №4. – P.P.535-543.
176. Borate glasses: structure, properties, applications // Proceedings of a Conference on Boron in Glass and Glass Ceramics, ed. by L.D. Pye, V.D. Fréchette, N.J. Kreidl. - New York:Plenum Press. - 637 p.
177. Debye P. Vortrage uber die kinetische theorie der materie and der elektrizitat. - Berlin; Teubner. - 1914. - S.S.19-60.
178. V.N.Baumer, M.F.Dubovik, B.V.Grinyov, T.I.Korshikova, A.V.Tolmachev, A.N.Shekhovtsov. Radation-stimulated defects into LaB_3O_6 and $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_9:\text{Ce}$ single crystals // Radiation Measurements. – 2004. – V.38. – P.P. 359-362.
179. W.C. Steele, J.C. Decius. Infrared Absorption of Lanthanum, Scandium, and Indium Borate and the Force Constants of Borate Ion // J. Chemical Physics. – 1956. – V.25. – P.P.1184-1189.
180. J.H. Denning, S.D. Ross. The vibrational spectra and structures of some rare earth borates // Spectrochim. Acta. – 1972. – V.28A. – P.P.1775-1785.
181. H.R.Xia, L.X. Li, J.Y. Wang, W.T. Yu, P. Yang. Raman scattering investigations in $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals // J. Raman Spectroscopy. - 1999. – V. 30. – P.P.557-561.

182. A. deAndres, F. Agullo-Rueda, S. Taboada, C. Cascales, J. Campa, G. Ruiz-Valero, I. Rasines. Raman active phonons of $RFe_3(BO_3)_4$, $R=La$ or Nd , single crystals // *J. Alloys and Compounds*. – 1997. – V.250. – P.396–399.
183. M. Maćzka, J. Hanuza, A. Pajączkowska, Y. Morioka, J.H. van der Maas, Lattice dynamics of $Ca_4GdO(BO_3)_3$ // *J. Raman Spectroscopy*. – 2004. – V. 35. – P.P. 266-273.
184. G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb, L. Macalik, J. Hanuza, A. Pajączkowska, Spectroscopic investigation of Nd^{3+} and Yb^{3+} in $Ca_4GdO(BO_3)_3$ // *J. Molecular Structure*. – 2000. – V.55. – P.P. 213-225.
185. Материалы оптические и элементы твердотельных лазеров. Метод определения лазерной прочности. Отраслевой стандарт ОСТ II 070.802-80. – 1980. – 28 с.
186. Ю.К. Данилейко, А.Л. Маненков, В.С. Нечитайло, А.И. Ритус. Роль поглощающих дефектов в механизме лазерного разрушения реальных прозрачных диэлектриков // *Квантовая электроника*. – 1974. - №8. - С.С.1812-1818.
187. D. Sumida, T. Fan. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media // *Optics Letters*. – 1994. – V. 19, № 17. – P.P. 1343-1345.
188. B. Wei, L.Z. Zhang, Z.B. Lin, G.F. Wang. Optical transition probability of Er^{3+} ions in Er^{3+}/Yb^{3+} codoped $Ca_3Ln_2(BO_3)_4$ ($Ln=Y, Gd, La$) crystals // *Materials Research Innovations* – 2007. – V. 11, № 3. –P.P. 154-157.
189. N.A. Tolstik, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, V.V. Maltsev, N.I. Leonuk. $Er, Yb:YAl_3(BO_3)_4$ - efficient 1.5 μm laser crystal // *Applied Physics B*. - 2009. –V. 97, № 2. –P.P. 357-362.
190. А.С. Ясюкевич, В.Г. Щербицкий, В.Э. Кисель, А.В. Мандрик, Н.В. Кулешов. Интегральный метод соответствия в спектроскопии лазерных кристаллов с примесными центрами // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2004. – Т. 71, № 2. – С. С. 187-192.

191. Б.И. Степанов, В.П. Грибковский. Введение в теорию люминесценции. – Минск: Изд-во АН БССР. - 1963. – 443 с.
192. N.A. Tolstik, G. Huber, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, N.V. Kuleshov. Excited state absorption, energy levels, and thermal conductivity of $\text{Er}^{3+}:\text{YAB}$ // *Applied Physics. B.* – 2008. – V. 92, №4. – P.P. 567-571.
193. А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. - 1988. - М.:Наука. - 272 с.
194. Л.Я. Марголис. Окисление углеводорода на гетерогенных катализаторах. - 1977. - М.:Химия. - 327 с.
195. J.S. Sakamoto, B. Dunn. Hierarchical Electrodes Based on Inverted Opal Structures // *J. Materials Chemistry.* – 2002. V.12. - P.P. 2859-2861.
196. H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf. Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation // *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology.* - Amsterdam:Elsevier. - 1996. - V.4. - P.P.435-528.
197. J. Matsumoto. Vanadate, molybdate and tungstate for orthomolecular medicine // *Medical Hypotheses.* – 1994. – V.43, №3. – P.P.177-182.
198. М. Kamitakahara, С. Ohtsuki, Y. Kozaka, S. Ogata, M. Tanihara, T. Miyazaki. Preparation of porous glass-ceramics containing whitlockite and diopside for bone repair // *J. Ceramic Society of Japan.* – 2006. – V.114. – P.P. 82–86.
199. R.M. Biltz, E.D. Pellegrino. The composition of recrystallized bone mineral // *J. Dental Research.* – 1983. – V. 62, N. 12. – P.P. 1190–1195.
200. А.А. Фотиев, Б.В. Шульгин, А.С. Москвин, Ф.Ф. Гаврилов. Ванадиевые кристаллофосфоры. - 1976. - М.:Наука. - 205 с.
201. J. Han, W. Zhou, Z. Qiu, L. Yu, J. Zhang, Q. Xie, J. Wang, S. Lian, Redistribution of activator tuning of photoluminescence by isovalent and aliovalent cation substitutions in whitlockite phosphors // *J. Physical Chemistry C.* – 2015. – V. 119, N.29. – P.P. 16853–16859.
202. Ling Li, Hyeon Mi Noh, Byung Kee Moon, Jung Hyun Jeong, Byung Chun Choi, and Xiaoguang Liu. Tunable white-light emission in single-phase

- $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Tm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ // *Optical Materials Express*. – 2014. - V.4. – P.P. 16-28.
203. T.T. Basiev, S.V. Vassiliev, V.A. Konjushkin, V.V. Osiko, A.I. Zagumennyi, Y.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi, I.A. Shcherbakov. Diode pumped 500-picosecond Nd:GdVO₄ Raman laser // *Laser Physics Letters*. – 2004. – V.1, №5. – P.237–240.
204. L. DeShazer. Vanadate crystals exploit diode pump technology // *Laser Focus World*. – 1994. – P.P.88-93.
205. A.I. Zagumennyi, V.G. Ostroumov, I.A. Shcherbakov, T. Jensen, J.P. Meyen, G. Huber // *Soviet J. Quantum Electronics*. – 1992. – V. 22. – P.P. 1071-1074.
206. *Phosphate Minerals*. Ed. by J.O. Nriagu, P.H. Moore. . – 2012. - Springer Science & Business Media – 444 p.
207. B.L. Jolliff, L.A. Haskin, R.O. Colson, M. Wadhwa. Partitioning in REE-saturating minerals: Theory, experiment, and modeling of whitlockite, apatite, and evolution of lunar residual magmas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1993. – V. 57, N.16. – P.P. 4069–4094.
208. J.M. Hughes, B.L. Jolliff, M.E. Gunter. The atomic arrangement of merrillite from the Fra Mauro Formation, Apollo 14 lunar mission: The first structure of merrillite from the Moon // *American Mineralogist*. – 2006. – V.91, N.10. – P.P. 1547–1552.
209. X. Xie, M.E. Minitti, M. Chen, H.K. Mao, D. Wang, J. Shu, Y. Fei. Natural high-pressure polymorph of merrillite in the shock veins of the Suizhou meteorite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – V. 66, N.13. – P.P. 2439–2444.
210. C.T. Adcock, O. Tschauner, E.M. Hausrath, A. Udry, S.N. Luo, Y. Cai, M. Ren, A. Lanzirrotti, M. Newville, M. Kunz, C. Lin. Shock-transformation of whitlockite to merrillite and the implications for meteoritic phosphate // *Nature Communications*. – 2017. – V. 8. - 14667.

211. B.I. Lazoryak, V.A. Morozov, M.S. Safonov, S.S. Khasanov. Redox reactions in double calcium and iron phosphates // *Material Research Bulletin*. – 1995. – V. 30, N.10. – P.P. 1269–1275.
212. А.А. Белик, В.А. Морозов, С.С. Хасанов, Б.И. Лазорьяк. Кристаллические структуры двойных ванадатов $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$. I. R- La, Pr, Eu // *Кристаллография*. - 1997. - Т.42, №5. - С.С.818-824.
213. А.А. Belik, V.A. Morozov, R.N. Kotov, S.S. Khasanov, B.I. Lazoryak. Crystal structure of double vanadates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$. II. R= Tb, Dy, Ho, and Y // *Crystallography Reports*. – 2000. – V.45, N. 3. – P.P. 389–394.
214. А.А. Belik, V.A. Morozov, S.V. Grechkin, S.S. Khasanov, B.I. Lazoryak. Crystal structures of double vanadates, $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$. III. R= Nd, Sm, Gd, or Ce // *Crystallography Reports*. – 2000. – V.45, N. 5. – P.P. 728–733.
215. А.А. Белик, С.В. Гречкин, Л.О. Дмитриенко, С.С. Хасанов, В.А. Морозов, Б.И. Лазорьяк. Кристаллические структуры двойных ванадатов $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$. IV. R- Er, Tm, Yb, Lu // *Кристаллография*. - 2000. - Т.45, №6. - С.С.976-981.
216. Zhoubin Lin, Guofu Wang, Lizhen Zhang. Growth of a new nonlinear optical crystal $\text{YCa}_9(\text{VO}_4)_7$ // *J. Crystal Growth*. - 2007. - V.304. - P.P.233-235.
217. Hu Xiaolin, Chen Xin, Zhuang Naifeng, Wang Rongfeng, Chen Jianzhong. Growth, nonlinear frequency-doubling and spectral properties of $\text{Nd}:\text{Ca}_{8.53}\text{K}_{1.09}\text{La}_{0.95}(\text{VO}_4)_7$ crystal // *J. Crystal Growth*. – 2008. - V.310. - P.P.5423-5427.
218. Li Lingyun, Wang Guojian, Huang Yisheng, Zhang Lizhen, Lin Zhoubin, Wang Guofu. Crystal growth and spectral properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ crystal // *J. Crystal Growth*. – 2011. - V.314. - P.P.331-335.
219. Б.И. Лазорьяк, А.А. Белик, С.Ю. Стефанович, В.А. Морозов, А.П. Малахо, О.В. Барышникова, И.А. Леонидов, О.Н. Леонидова. Фазовые переходы сегнетоэлектрик – ионный проводник в нелинейно – оптических ванадатах $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ // *Доклады академии наук*. – 2002. - Т.384, №6. - С.С.780-784.

220. Gopal R., Calvo C. The structure of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ // Z. Kristallographie. - 1973. - В. 137. - S.S. 67-85.
221. И.А. Леонидов, А.А. Фотиев, А.А. Серкало. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-EuVO}_4$ // Журнал неорганической химии. - 1987. - Т.32, №7. - С.С.1784-1786.
222. И.А. Леонидов, О.Н. Леонидова, Л.Л. Сурат, Л.В. Кристаллов, Л.А. Переляева, Р.Ф. Самигуллина. Фазы переменного состава в системе $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{NdVO}_4 - \text{Na}_3\text{VO}_4$ // Журнал неорганической химии. – 2001. - Т.46, №2. - С.С.317-322.
223. И.А. Леонидов, Л.Л. Сурат, О.Н. Леонидова. Твердые растворы со структурой витлокита в системе $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-K}_3\text{VO}_4 - \text{NdVO}_4$ // Журнал неорганической химии. – 2011. - Т.56, №11. - С.С.1789-1794.
224. H.Y.-P. Hong, S.R. Chinn. Crystal structure and fluorescence lifetime of potassium neodymium orthophosphate, $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, a new laser material // Material Research Bulletin. – 1976. – V.11. - P.P. 421-428.
225. Novel Laser Sources and Applications // Proceedings of a Workshop Held November 12-13, 1993, San Jose, California, USA ed. by Joseph Frederick Becker SPIE Press. – 1994. - 244 p.
226. Qin Lianjie, Meng Xianlin, Zhang Jiguo, Zhu Li, Zhang Huaijin, Xu Bingchao, Jiang Huaidong. Growth and defects of $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$ single crystal // J. Crystal Growth. – 2002. - V.242. - P.P. 183–188.
227. Б.И. Лазорьяк Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. – 1996. - Т.64, №4. - С.307-325.
228. И.А. Леонидов, А.А. Белик, О.Н. Леонидова, Б.И. Лазорьяк. Структурные аспекты переносов иона кальция в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ и твердых растворах $\text{Ca}_{3-x}\text{Nd}_{2x/3}(\text{VO}_4)_2$. // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т.47, №3. – С.С.357-364.
229. И.А. Леонидов, М.Я. Ходос, А.А. Фотиев, А.С. Жуковская. Влияние вакансий на диффузию ^{45}Ca в твердых растворах $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{2x}\square_x(\text{VO}_4)_2$ //

- Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. - Т.24, №2. - С.С. 347-348.
230. P. Debye. Zur Theorie der spezifischen Warmen // Leipzig. Annalen der Physik. - 1912. - V.39. - S.S.789-839.
231. П.А. Попов. Теплопроводность оптических оксидных кристаллов. - 2010. - Брянск: Ладомир.– 152 с.
232. А.И. Загуменный, П.А. Попов, Ф. Зерроук, Ю.Д. Заварцев, С.А. Кутовой, И.А. Щербаков. Теплопроводность лазерных кристаллов ванадатов // Квантовая электроника. - 2008. - Т.38, №3. - С.С. 227-232.
233. А.А. Kaminskii. Laser Crystals. Their Physics and Properties. - 1990. - Springer-Verlag, Berlin.– 457 p.
234. F. Auzel. Materials for ionic solid state lasers, in Spectroscopy of Solid-state Laser-type Materials ed. By B. Di Bartolo, G. Armagan, Springer US, New York. – 1987. P.P. 293-341.
235. А.А. Kaminskii, G. Boulon, M. Buoncristiani, B. Di. Bartolo, A.Kornienko, V.Mironov. Spectroscopy of a new laser garnet $\text{Lu}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$. Intensity luminescence characteristics, stimulated emission, and full set of squared reduced-matrix elements $|\langle \|U^{(l)}\| \rangle|^2$ for Nd^{3+} ions // Physica Status Solidi A. – 1994. – V. 141. – P.P. 471-494.
236. J.R. O'Connor. Unusual crystal-field energy levels and efficient laser properties of $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ // Applied Physics Letters. – 1966. – V. 9. – P.P. 407-409.
237. S.R. Chinn, H.Y.-P. Hong. Fluorescence and lasing properties of $\text{NdNa}_5(\text{WO}_4)_4$, $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ // Digest of technical papers IX Quantum Electron. Conf., Amsterdam. June 14-18, 1976. – P.P. 87-88.
238. А.А. Каминский, С.Е. Саркисов, J. Bohm, P. Reiche, D. Schultze, R. Ueeker. Growing, spectroscopic and laser properties $\text{K}_5\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$ system // Physica Status Solidi A. – 1977. – V. 43. – P.P. 71-79.

239. S. Singh, D.C. Miller, J.R. Potopowich, L.K. Shick. Emission cross section and fluorescence quenching of Nd^{3+} lanthanum pentaphosphate // *J. Applied Physics*. – 1975. – V. 46. – P.P. 1191-1196.
240. H.Y.-P. Hong. Crystal structure of potassium neodymium metaphosphate, $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$, a new acentric laser material // *Materials Research Bulletin*. – 1975. – V. 10. – P.P. 1105-1110.
241. A. Grzechnik. High-temperature transformations in calcium orthovanadate studied with Raman scattering // *Chemistry of Materials*. – 1998. – V. 10. – P.P. 1034 – 1040.
242. P.G. Zverev, A.Ya. Karasik, T.T. Basiev, L.I. Ivleva, V.V. Osiko. Stimulated Raman scattering of picosecond pulses in SrMoO_4 and $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crystals // *Quantum Electronics*. – 2003. – V. 33. – P.P. 331 – 334.
243. C.-Z. Li, W.H. Yang, Y.C. Chang. Raman scattering study of calcium orthovanadate crystal // *Japanese J. Applied Physics*. – 1985. – V. 24. – P.P. 508 – 509.
244. О.В. Барышникова, Б.И. Лазорьяк, С.Ю. Стефанович. Нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства ванадатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$, $\text{V} = \text{Zn}, \text{Cd}$, $x = 0,1$ // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. – 2007. - Т.12, №5. – С.С. 1-3.
245. S.A. Kovyazina, L.A. Perelyaeva, O.N. Leonidova, I.A. Leonidov, A.L.Ivanovskii. High-temperature Raman spectroscopy and phase transformations in phosphates and vanadates $\text{Ca}_{3-3x}\text{Nd}_{2x}(\text{AO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{P}, \text{V}$; $0 \leq x \leq 0.14$) // *Crystallography Reports*. – 2004. – V. 49. – P.P. 2 211 – 214.
246. A.A. Kaminskii, K. Ueda, H.J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S.N. Bagayev, H. Chyba, J.C. Barnes, T. Murai, J. Lu. Tetragonal Vanadates YVO_4 and GdVO_4 — new efficient $\chi^{(3)}$ - active crystals for Raman laser converters // *Laser Physics*. – 2001. – V. 11, N.10. – P.P. 1124–1133.
247. T.T. Basiev, A.A. Sobol, P.G. Zverev, V.V. Osiko, R.C. Powell. Comparative spontaneous Raman spectroscopy of crystals for Raman lasers // *Applied Optics*. – 1999. – V. 38, N. 3. – P.P. 594–598.

248. S. Haussühl, J. Liebertz. Elastic, thermoelastic, piezoelectric, linear electrooptic, dielectric, and pyroelectric properties of trigonal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_3$ single crystals // *Z. Kristallographie*. – 1978. – V.148, N.1-2. – S.S.87-93.
249. A.M. Glass, S.C. Abrahams, A.A. Ballman, G. Loiacono. Calcium orthovanadate, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - a new high-temperature ferroelectric // *Ferroelectric*. – 1977. – V. 17, № 1. – P.P. 579–582.
250. S.Y. Stefanovich, A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, O.V. Baryshnikova, V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, Antiferroelectric phase transition in $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ // *Physical Review B: Condens. Matter*. – 2004. – V. 70. – P.P. 1–4.
251. A.V. Teterskii, B.I. Stefanovich, S.Yu. Lazoryak, D.A. Rusakov. Whitlockite solid solutions $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 1, 1.5$; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{R} = \text{REE}, \text{Y}$) with antiferroelectric properties // *Russian J. Inorganic Chemistry*. – 2007. – V. 52. – P.P. 308–314.
252. A.P. Malakho, K.K. Kobyletskii, O.V. Baryshnikova, V.A. Morozov, S.Y. Stefanovich, B.I. Lazoryak. Solid solutions in the $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ – $\text{Sr}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ system: the structure, ferroelectric properties // *Russian J. Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 48. – № 11. – P.P. 1700–1712.
253. D.V. Deineko, S.Y. Stefanovich, B.I. Mosunov, A.V. Baryshnikova, O.V. Lazoryak. Structure and properties of $\text{Ca}_{9-x}\text{Pb}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$ whitlockite-like solid solutions // *Inorganic Materials*. – 2013. – V. 49, № 5. – P.P. 507–512.
254. B.I. Lazoryak, S.M. Aksenov, S.Yu. Stefanovich, N.G. Dorbakov, D.A. Belov, O.V. Baryshnikova, V.A. Morozov, M.S. Manylov, Z. Lin. Ferroelectric crystal $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ in the series of $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ non-linear optical materials ($\text{R} = \text{REE}, \text{Bi}, \text{Y}$) // *J. Materials Chemistry C*. – 2017. – V.5. – P.P. 2301-2310.
255. D.V. Deyneko, V.A. Morozov, S.Y. Stefanovich, A. A. Belik, B.I. Lazoryak, O.I. Lebedev. Structural changes in $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ during antiferroelectric phase transition // *Inorganic Materials*. – 2016. – V. 52. – P.P. 176–185.

256. A.A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, V.A. Morozov, R.A. Dilanian, S. Torii, E.M. Kopnin, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B.I. Lazoryak. Positional and Orientational Disorder in a Solid Solution of $\text{Sr}_{9+x}\text{Ni}_{1.5-x}(\text{PO}_4)_7$ ($x= 0.3$) // Chemistry of Materials. – 2002. V. 14. – P.P. 4464–4472.
257. D. Wei, Y. Huang, J. S. Kim, L. Shi and H. J. Seo. Electrical properties of $\text{Ca}_9\text{ZnLi}(\text{PO}_4)_7$ ceramics prepared by reactive pressureless sintering // J. Electronic Materials. – 2010. – V. 39. – P.P. 441–446.
258. A.A. Belik, V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, S.S. Khasanov. Crystal structures of double vanadates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$. 1. R = La, Pr and Eu // Crystallography Reports - 1997. - V. 42, No. 5. - P.P. 751-757.
259. D.A. Beskorovaynaya, D.V. Deyneko, O.V. Baryshnikova, S.Y. Stefanovich, B.I. Lazoryak. Optical non-linearity tuning in $\text{Ca}_{8-x}\text{Pb}_x\text{MBi}(\text{VO}_4)_7$ whitlockite-type systems // J. Alloys and Compounds. – 2016. – V. 674. – P.P. 323–330.
260. Б.И. Лазорьяк, Л. О. Дмитриенко, С. В. Гречкин. Двойные ортованадаты $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ (R = Р.З.Э., Y, Bi) со структурой витлокита // ЖНХ. – 1990. – Т. 35. – № 5. – С.С. 1095-1099.
261. D.V. Deyneko, S.Y. Stefanovich, A.V. Mosunov, O.V. Baryshnikova, B.I. Lazoryak. $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$ and $\text{Ca}_{9.5-x}\text{Pb}_x\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ferroelectrics with the whitlockite structure // Inorganic Materials. – 2013. – V. 49. – P.P. 807–812.
262. M.S. Kim, H.K. Kim, S.M. Park. Study on the crystal phases of $\text{Ca}_{1.5-1.5x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ // J. Korean Chemical Society. – 1999. – V. 35, № 43. – P.P. 547–551.
263. H.K. Kim, M.S. Kim, S.M. Park, A.W. Sleight. Crystal growth of $\text{Ca}_{1.29}\text{Bi}_{0.14}\text{VO}_4$ // J. Crystal Growth. – 2000. – V. 219. – № 43. – P. 61–66.
264. M. Diouri, M. Drache, D. Thomas. Materials with non linear properties in the $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ system. // Revue de Chimie minerale. - 1986. - V. 23. - P.P. 746-752.

265. Д.А. Петрова. Сегнетоэлектрики-витлокиты с высокой оптической нелинейностью // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. - 2017. – Москва. – 152 с.
266. S.K. Kurtz, T.T. Perry. A Powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials // J. Applied Physics. – 1968. – V. 39. – P.P. 3798-3813.
267. B.M. Walsh, J.M. McMahon, W.C. Edwards, N.P. Barnes, R.W. Equall, R.L. Hutcheson. Spectroscopic Characterization of Nd:Y₂O₃: application toward a differential absorption lidar system for remote sensing of ozone // J. Optical Society of America B. – 2002. – V. 19, N.12. – P.P. 2893-2903.
268. T.T. Basiev, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, E.M. Dianov. Crystalline and fiber Raman lasers. In Solid-state mid-infrared laser sources. Topics in Applied Physics. – 2003. – V. 89. - P.P. 351-400.
269. G. Eckhardt, D.P. Bortfeld, M. Geller. New woodbury-raman laser materials // Applied Physics Letters. – 1963. – V. 3. – P.P.36-40.
270. М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов. Технологические аспекты процессов выращивания оксидных кристаллов для ВКР-лазеров. В сб. Кристаллические материалы под. ред. В.М.Пузикова. – 2008. - Харьков:ИМК.– С.С.146-187.
271. J. Hulliger, A.A. Kaminskii, H.J. Eichler. Molecular inorganic, organic crystalline, and glassy materials for Raman laser converters // Advanced Functional Materials. – 2001. – V. 11. – P.P. 243-250.
272. A.A. Kaminskii. Modern developments in the physics of crystalline laser materials // Physica Status Solidi (a). – 2003. – V. 200, N.2. – P.P. 215-296.
273. P.G. Zverev, J.T. Murray, R.C. Powell, R.J. Reeves, T.T. Basiev. Stimulated Raman scattering of picosecond pulses in barium nitrate crystals // Optics Communications. – 1993. – V. 97. – P.P. 59-64.
274. Т.Т. Басиев, П.Г. Зверев, А.Я. Карасик, В.В. Осико, А.А. Соболев, Д.С. Чунаев. Пикосекундное вынужденное комбинационное рассеяние в кристаллах // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 126. – С.С. 1073-1082.

275. П.Г. Зверев, Т.Т. Басиев, А.А. Соболев, В.В. Скорняков, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, В.В. Осико. Вынужденное комбинационное рассеяние в кристаллах щелочноземельных вольфраматов // Квантовая электроника. – 2000. – Т.30, N.1. – С.С. 55–59.
276. Alexander A. Kaminskii, Ken-ichi Ueda, Hans J. Eichler, Yasuhiko Kuwano, Hikaru Kouta, Sergei N. Bagaev, Thomas H. Chyba, James C. Barnes, Gad M.A. Gad, Tomoyo Murai, Jianren Lu. Tetragonal vanadates YVO_4 and $GdVO_4$ – new efficient $\chi(3)$ -materials for Raman lasers // Optics Communications. - 2001. - V. 194, № 1-3. - P.P. 201-206.
277. П.А. Апанасевич, С.А. Батище, А.С. Грабчиков, А.А. Кузьмук, В.А. Лисинецкий, В.А. Орлович, Г.А. Татур, Р.В. Чулков. ВКР-преобразование в кристалле нитрата бария излучения АИГ:Nd-лазера с длинами волн 1.319, 1.338, 1.357 мкм // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т.73, №3. - С.С.330-334.
278. А.Я. Нейман, Л.М. Федорова, А.А. Афанасьев. Взаимодействие точечных дефектов в $PbMoO_4$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1986. - Т.22, №5. – С.С.811-815.
279. В.И. Александров, Ю.К. Воронько, Г.В. Максимова, В.В. Осико. Монокристаллы $CaWO_4:Nd^{3+}$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1967. - Т.3, №2. – С.С.368-373.
280. Huang Hongwei, Li Wensheng, Feng Xiqi, and Wang Pingchu. Impedance spectroscopy analysis of doped $PbWO_4$ single crystals // Physica Status Solidi (a). - 2001. - V.187, №2. - P.P. 563-567.
281. Li Weifeng, Huang Hongwei, and Xiqi Feng. The effects of Nd impurity on the optical, dielectric and electrical properties of $PbWO_4$ single crystals // Physica Status Solidi (a). - 2005. - V.202, №13. – P.P.2531 -2536.
282. G. Jia, C. Tu, A. Brenier, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang, B. Wu. Thermal and optical properties of $Nd^{3+}:SrWO_4$: a potential candidate for eye-safe 1.517 μm Raman laser // J. Applied Physics. - 2005. – V. 81.- P.P. 627-632.

283. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim. Multicenter structure of the optical spectra and the charge-compensation mechanisms in Nd:SrWO₄ laser crystals // J. Applied Physics.- 2008.- V. 104. - P. 2835-2840.
284. Y.N. Gorobets, M. B. Kosmyna, A.P. Luchechko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A. N. Shekhovtsov, D.Yu. Sugak. Crystal growth of PbWO₄:Nd³⁺ and PbMoO₄:Nd³⁺ crystals and their characterization by means of optical and dielectric relaxation spectroscopy // J. Crystal Growth- 2010.- V. 318, № 1.- P.P. 687-690.
285. Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, A.P. Luchechko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, D.Yu. Sugak, A.N. Shekhovtsov. Effect of doping method on the formation of charge-compensating defects in PbMoO₄:Nd³⁺ crystals // Crystallography Reports. - 2012. - V. 57, № 7.- P.P. 962-966.
286. V.N. Baumer, Yu.N. Gorobets, L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, Z.V. Shtitelman. Dependence of PbMoO₄ crystal damage threshold on Nd³⁺ concentration and method of doping // Functional Materials. – 2010. - V.17, №4. - P.P.515-519.
287. А.А. Маненков, А.М. Прохоров. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел // УФН. - 1986. - Т. 148, № 1.- С.С. 179-211.
288. М.В. Мохосоев, Ж.Г. Базарова. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. - 1990. – М.:Наука. – 256 с.
289. P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, C. Pedrini. Inorganic Scintillators For Detector Systems. – 2006. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 253 p.
290. J. Rodrigues-Carvajal. The programs for rietveld refinement // Physics B. – 1993. – V. 192. – P.P. 55–69.
291. R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos. Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns. User's guide to program DBWS-9411 (accessed 30.03.95).
292. L.J. Farrugia. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography // J. Applied Crystallography. – 1999. – V. 32. – P.P. 837–838.

293. G.M. Sheldrick. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica*. – 2008. – A64. – P.P. 112–122.
294. T.I. Mel'nikova, G.M. Kuz'micheva, N.B. Bolotina, V.B. Rybakov, Ya.V. Zubavichus, N.V. Sadovskaya, E.A. Mar'ina. Structural features of compounds of the sillenite family // *Crystallography Reports*. – 2014. – V.59, N. 3. – P.P. 353–361.
295. T.I. Mel'nikova, G.M. Kuz'micheva, N.B. Bolotina, N.V. Sadovskaya. Development of methods of X-ray diffraction analysis for determining the composition and structure of sillenite-family crystals // *Crystallography Reports*. – 2014. – V.59, N. 2. – P.P. 155–159.
296. A.W. Sleight. Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates // *Acta Crystallographica*. – 1972. – B28. – P.P. 2899–2902.
297. G.M. Kuz'micheva, V.B. Rybakov, V.L. Panyutin, E.V. Zharikov, K.A. Subbotin. Symmetry of $(Na_{0.5}R_{0.5})MO_4$ crystals ($R=Gd, La; M=W, Mo$) // *Russian J. Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 55, N. 9. - P.P.1448–1453.
298. V. Volkov, C. Cascales, A. Kling, C. Zaldo. Growth, structure, and evaluation of laser properties of $LiYb(MoO_4)_2$ single crystal // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P.P. 291–300.
299. J. Hanuza, A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J.H. van der Maas. Structure and vibrational dynamics of tetragonal $NaBi(WO_4)_2$ scheelite crystal // *Vibrational Spectroscopy*. – 1996. – V. 12. – P.P. 25–36.
300. G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, E.A. Zagorul'ko, N.B. Bolotina, V.B. Rybakov, A.A. Brykovskiy, E.V. Zharikov, D.A. Lis, K.A. Subbotin. Structural perfection of the $(Na_{0.5}Gd_{0.5})MoO_4:Yb$ laser crystal // *Acta Materialia*. – 2015. – V.87. – P.P. 25–33.
301. A. Putnis, J.D.C. McConnell. *Principles of Mineral Behaviour*. – 1980. - Oxford, Blackwell. – 258 p.
302. A.G. Shtukenberg, Yu.O. Punin, O.V. Frank-Kamenetskaya. The kinetic ordering and growth dissymmetrisation in crystalline solid solutions // *Russian Chemical Review*. – 2006. – V. 75, N. 12. – P.P. 1083–1106.

303. A.A. Kaminskii, H.J. Eichler, K. Ueda, N.V. Klassen, B.S. Redkin, L.E. Li, J. Findeisen, D. Jaque, J. García-Sole, J. Fernández, R. Balda. Properties of Nd³⁺-doped and undoped tetragonal PbWO₄, NaY(WO₄)₂, CaWO₄, and undoped monoclinic ZnWO₄ and CdWO₄ as laser-active and stimulated Raman scattering-active crystals // *Applied Optics*. – 1999. – V. 38, N. 21. – P.P. 4533 – 4547.
304. A.S. Grabtchikov, A.N. Kuzmin, V.A. Lisinetskii, G.I. Ryabtsev, V.A. Orlovich, A.A. Demidovich. Stimulated Raman scattering in Nd:KGW laser with diode pumping // *J. Alloys and Compounds*. - 2000. - V. 300 – 301. - P.P. 300 -306.
305. H.M. Pask. Continuous-wave, all-solid-state, intracavity Raman laser // *Optics Letters*. - 2005. - V. 30, No. 18. - P. 2454-2456.
306. H.Y. Zhu, Y.M. Duan, G. Zhang, C.H. Huang, Y. Wei, W.D. Chen, Y.D.Huang, N. Ye. Yellow-light generation of 5.7 W by intracavity doubling self-Raman laser of YVO₄/Nd:YVO₄ composite // *Optics Letters*. - 2009. - V. 34, N. 18. - P. 2763-2767.
307. M.T.Chang, W.Z.Zhuang, K.W.Su, Y.T.Yu, Y.F.Chen. Efficient continuous-wave self-Raman Yb:KGW laser with a shift of 89 cm⁻¹ // *Optics Express*. - 2013. - V. 21, N. 21. - P.P. 24590-24598.
308. S.P.S. Porto, J.F. Scott. Raman Spectra of CaWO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and SrMoO₄ // *Physical Review*. – 1967. – V. 157, N. 3. – P.P. 716 – 719.
309. Z.C.Ling, H.R. Xia, D.G. Ran, F.Q. Liu, S.Q. Sun, J.D. Fan, H.J. Zhang, J.Y. Wang, L.L. Yu. Lattice vibration spectra and thermal properties of SrWO₄ single crystal // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – V. 426. – P.P. 85 – 90.
310. T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem. Characterizaion of MMoO₄ (M = Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – P.P. 454 – 457.
311. M. Jelínek, Jr. and V. Kubeček. 15 ps quasi-continuously pumped passively mode-locked highly doped Nd:YAG laser in bounce geometry // *Laser Physics Letters*. – 2011. - V. 8. – P.P. 657-660.

312. С.М. Сметанин. Нелинейно-оптические преобразователи на основе комбинационно-параметрических взаимодействий в ВКР активных кристаллах // Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – 2017. – Москва.– 239 с.
313. I. Nikolov, D. Perlov, S. Livneh, E. Sanchez, P. Czechowicz, V. Kondilenko, D. Loiacono. Growth and morphology of large LiB_3O_5 single crystals // *J. Crystal Growth*. – 2011. – V. 331. – P.P. 1–3.
314. P.F. Bordui, M.M. Fejer. Inorganic crystals for nonlinear optical frequency conversion // *Annual Review of Material Science*. – 1993. - V.23. – P.P. 321-379.
315. V. Nikolov, P. Peshev, Kh. Khubanov. On the growth of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) single crystals from high-temperature solutions: II. Physicochemical properties of barium borate solutions and estimation of the conditions of stable growth of BBO crystals from them // *J. Solid State Chemistry*. – 1992. – V.97, N.1. – P.P. 36-40.
316. J. Krogh-Moe. Refinement of the crystal structure of lithium diborate $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallographica*. – 1962. - B24. – P.P. 179-181.
317. D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham, A. Zalkin. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate // *J. Applied Physics*. – 1987. – V. 62. – P.P. 1968-1983.
318. I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, M. Kirm. Intrinsic ultraviolet luminescence of LiB_3O_5 single crystals under inner-shell excitation // *Physics of the Solid State*. – 2004. – V.46, N.5. – P.P. 842-847.
319. Я.В.Валбис, Л.И. Ивлева, Ю.С.Кузьминов, В.А.Пуятс, М.Е.Спрингис. Люминесценция кристаллов $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // *Оптика и спектроскопия*. – 1989. – Т.66, №2. – С.С. 308-311.
320. М.А. Ельяшевич. Спектры редких земель. – М.: Гос. Изд. Техничко-теор. лит-ры. - 1953. – 456 с.
321. С. Pedrini. Cerium-based and cerium-doped fluorescent and scintillation materials // *Proceeding of the 5th International Conference on Inorganic*

- Scintillators and their Applications (SCINT-99) ed. by V.Mikhailin. – 2000. - P.89-96.
322. М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. – Харьков: Акта. - 2000. – 408 с.
323. Е.Г. Гуманская, О.А. Егорычева, М.В. Коржик. Спектроскопические свойства и сцинтилляционная эффективность активированных Се монокристаллов $YAlO_3$ // Оптика и спектроскопия. - 1992. - Т.72, №2. - С.С. 395-399.
324. А.Н. Шеховцов. Радиационно-индуцированные дефекты в монокристаллах боратов LaB_3O_6 и $Li_6Gd(BO_3)_3$, активированных церием // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. – 2004. – Харьков. – 133 с.
325. П.В. Матейченко, А.Е. Овечкин, Г.Х. Розенберг, В.Ф.Ткаченко, Г.В.Птицын, Л.Л.Нагорная. Образование макродефектов в кристаллах $CdWO_4$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1990. - Т.26, №4. – С.С.892-893.
326. L. Gonzalez-Mestre, D. Perret-Gallix. Detection of low energy solar neutrinos and galactic dark matter with crystal scintillators // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1989. – V. 279. – P.P. 382-387.
327. A. Alessandrello, V. Bashkirov, C. Brofferio, D. V. Camin, O. Cremonesi, E. Fiorini, G. Gervasio, A. Giuliani, M. Paean, G. L. Pessina, E. Previtali, L. Zanotti. Development of a thermal scintillating detector for double beta decay of ^{48}Ca // Nuclear Physics B. – 1992. - 28A. – P.P. 233-235.
328. P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J.-P. Moalic. Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth // Nature. – 2003. – V. 422. – P.P. 876-878.
329. C. Pirro, J. Arnaboldi, J.W. Beeman, G. Pessina. Development of bolometric light detectors for double beta decay searches // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2006. – V. 559. – P.P. 361–363.

330. Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия. Под ред. И. Л. Кнунянца. - 1988.
331. Н. Риль Люминесценция. Физические свойства и технические применения. - М.-Л.: Гостехиздат. - 1946. - 184 с.
332. V.B. Mikhailik, H. Kraus, M. Itoh, D. Iri, M. Uchida. Radiative decay of self-trapped excitons in CaMoO_4 and MgMoO_4 crystals // J. Physics C. – 2005. – V. 17, N.46. – P.P. 7209-7218.
333. S. Belogurov, V. Kornoukhov, A. Annenkov, A. Borisevich, A. Fedorov, M. Korzhik, V. Ligoun, O. Missevitch, S.K. Kim, S.C. Kim, S.Y. Kim, J.W. Kwak, H.S. Lee, J. Lee, S.S. Myung, M.J. Lee, Y.D. Kim, J.Y. Lee, J.I. Lee, H.J. Kim, Y.J. Kwon, M.J. Hwang, J.J. Zhu. CaMoO_4 scintillation crystal for the search of Mo double beta decay // IEEE Transaction on Nuclear Science. – 2005. – V.52. – P.P. 1131–1135.
334. J.H. So, H.J. Kim, V.V. Alenkov, A.N. Annenkov, H. Bhang, R.S. Boiko, O.A. Buzanov, D.M. Chernyak, J.H. Choi, S. Choi, F.A. Danevich, K.V. Efendiev, A.M. Gangapshev, Yu.M. Gavryluk, A.M. Gezhaev, Y.S. Hwang, H. Jiang, W.G. Kang, V.V. Kazalov, N.D. Khanbekov, G.B. Kim, S.K. Kim, S.C. Kim, Y.D. Kim, Y.H. Kim, V.V. Kobychiev, V.N. Kornoukhov, V.V. Kuzminov, H.S. Lee, J.I. Lee, J.M. Lee, K.B. Lee, M.J. Lee, M.K. Lee, S.J. Lee, J. Li, X. Li, V.M. Mokina, S.S. Myung, A.S. Nikolaiko, S. Olsen, H. Park, S.I. Panasenko, D.V. Poda, R.B. Podvivanuk, O.G. Polischuk, S.S. Ratkevich, Y. Satou, K. Tanida, V.I. Tretyak, S.P. Yakimenko, Q. Yue. Scintillation properties and internal background study of $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ crystal scintillators for neutrinoless double beta decay search // IEEE Transaction on Nuclear Science. – 2012. – V.59. – P.P. 2214–2218.
335. P. Lecoq. Ten years of lead tungstate development // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2005. - V. 537. – P.P. 15-21.
336. L. Bardelli, M. Bini, P.G. Bizzeti, F.A. Danevich, T.F. Fazzini, N. Krutyak, V.V. Kobychiev, P.R. Maurenzig, V.M. Mokina, S.S. Nagorny, M. Pashkovskii, D.V. Poda, V.I. Tretyak, S.S. Yurchenko. Pulse-shape discrimination with

- PbWO₄ crystal scintillators // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2008. – V. 584. – P.P. 129-134.
337. A.E. Borisevich, A.A. Derevschikov, W. Döring, V.I. Dormenev, A.A. Fedorov, Y.M. Goncharenko, V.A. Kachanov, M.V. Korzhik, Y.M. Melnik, A.P. Meschanin, O.V. Missevitch, V.V. Mochalov, R.W. Novotny, A.V. Ryazantsev, P.A. Semenov, A.V. Uzunian, A.N. Vasiliev, A.E. Yakutin. PWO-II Scintillation Crystals for the PANDA Electromagnetic Calorimeter IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. – 2008. - N40-5. – P. 2847.
338. J. Xie, Y. Shi, H. Yuan, J. Wang, Y. Hu, L. Chen, W. Xiong, C. Yeb, J. Liao. Influence of negative ions (F⁻, Cl⁻, I⁻ and S²⁻) doping on scintillation properties of PbWO₄ crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2009. – V. 604. – P.P. 527-530.
339. J.A. Groenink, G. Blasse. Some New observations on the luminescence of PbMoO₄ and PbWO₄ // J. Solid State Chemistry. – 1980. - V.32. – P.P. 9-20.
340. A. Alessandrello, C. Arpesella, C. Brofferio, C. Bucci, C. Cattadori, O. Cremonesi, E. Fiorini, A. Giuliani, S. Latorre, A. Nucciotti, E. Orvini, M. Pavan, S. Parmeggiano, M. Perego, G. Pessina, S. Pirro, E. Previtali, B. Romualdi, A. Rotilio, E. Tatananni, L. Zanotti. Measurements of internal radioactive contamination in samples of Roman lead to be used in experiments on rare events // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1998. - V.142. - P.P. 163–172.
341. V. Jubera, J.P. Chaminade, A. Garcia, F. Guillen, C. Fouassier. Luminescent properties of Eu³⁺-activated lithium rare earth borates and oxyborates // J. Luminescence. – 2003. – V.101. – P.1-10.
342. F.A. Danevich, A.Sh. Georgadze, V.V. Kobychiev, B.N. Kropivyansky, S.S. Nagorny, A.S. Nikolaiko, D.V. Poda, V.I. Tretyak, I.M. Vyshnevskyi, S.S. Yurchenko, B.V. Grinyov, L.L. Nagornaya, E.N. Pirogov, V.D. Ryzhikov, V.B. Brudanin, Ts. Vylov, A. Fedorov, M. Korzhik, A. Lobko, O. Missevitch. Application of PbWO₄ crystal scintillators in experiment to search for 2β decay

- of ^{116}Cd // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2006. – V. 556. – P.P. 259-265.
343. Г.Ф. Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. Получение сверхчистых редких металлов. – 1986. - М.: Металлургия. - 160 с.
344. D.R. Artusa, A. Balzoni, J.W. Beeman, F. Bellini, M. Biassoni, C. Brofferio, A. Camacho, S. Capelli, L. Cardani, P. Carniti, N. Casali, L. Cassina, M. Clemenza, O. Cremonesi, A. Cruciani, A. D'Addabbo, I. Dafinei, S. Di Domizio, M. L. di Vacri, F. Ferroni, L. Gironi, A. Giuliani, C. Gotti, G. Keppel, M. Maino, M. Mancuso, M. Martinez, S. Morganti, S. S. Nagorny, M. Nastasi, S. Nisi, C. Nones, D. Orlandi, L. Pagnanini, M. Pallavicini, V. Palmieri, L. Pattavina, M. Pavan, G. Pessina, V. Pettinacci, S. Pirro, S. Pozzi, E. Previtali, A. Puiu, C. Rusconi, K. Schaffner, C. Tomei, M. Vignati, A. Zolotarova. The LUCIFER/CUPID-0 demonstrator: searching for the neutrinoless double-beta decay with Zn^{82}Se scintillating bolometers // J. Physics: Conf. Series. – 2017. – V. 888. - 012077. - 3 p.
345. E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik. Sapphire: Material, Manufacturing, Applications. – 2009. - Springer Science & Business Media. – 480 p.
346. G. Zimmerer. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation // Radiation Measurements. - 2007. - V.42, N. 4-5. – P.P.859 -864.
347. М.В. Коржик. Эффекты повреждения неорганических кристаллических материалов в условиях экспериментов на коллайдерах. В сб. Физика сцинтилляторов. Материалы, методы, аппаратура. Под ред. Б.В. Гринева. – 2015. – Харьков:ИСМА. – С.С.69-136.
348. V.V. Laguta, M. Nikl, S. Zazubovich. Physics of lead tungstate scintillators. IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 55, No. 3, 2008.
349. V. Babin, P. Bohacek, E. Bender, A. Krasnikov, E. Mihokova, M. Nikl, N. Senguttuvan, A. Stolovits, Y. Usuki, S. Zazubovich. Decay kinetics of the green

- emission in tungstates and molybdates // Radiation Measurements. – 2004. - V.38. – P.P. 533-537.
350. D.A. Spassky, S.N. Ivanov, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, V.N. Zemskov, B.I. Zadneprovski, L.I. Potkin. Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdate // Radiation Measurements. – 2004. - V.38. - P.P. 607-610.
351. S. Nedilko, V. Chornii, Yu. Hizhnyi, M. Trubitsyn, I. Volnyanskaya. Luminescence spectroscopy and electronic structure of the PbMoO_4 and Pb_2MoO_5 single crystals // Optical Materials. – 2014. – V.36. – P.P. 1754–1759.
352. J.B. Birks. Scintillations from organic crystals: specific fluorescence and relative response to different radiations // Proceedings of the Physical Society A. – 1951. – V. 64. – P.P. 874-877.
353. D.L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids // J. Chemical Physics. – 1953. – V.21. – P.P. 837-850.
354. D.N. Poenaru and M. Ivascu. Estimation of the alpha decay half-lives // J. Physique. – 1983. – V.44. – P.P. 791-796.
355. D.N. Poenaru, W. Greiner, M. Ivaşcu, A. Sandulescu. Heavy cluster decay of trans-zirconium “stable” nuclides // Physical Review C. – 1985. – V. 32. – P.P. 2198 - 2200.
356. O.A.P. Tavares, E.L. Medeiros. Alpha decay of Europium isotopes // Physica Scripta. – 2007. – V.76. - C163-C164.

Додаток 1.

Лабораторний регламент № 73/11-17

Інститут монокристалів НАН України
61001, м. Харків, пр. Науки, 60;
тел. (057)3410449, факс (057)3409343

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Інституту



Інститут монокристалів НАН України,

доктор фіз.-мат. наук

I.M. Prityula І.М. Притула

» _____ 2017 р.

Лабораторний регламент № 73/11-17

«Вирощування монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$
(RE – Y, Gd) для виготовлення активних елементів для лазерів з діодним
накачуванням», розроблений по проекту

«Нові лазерні і нелінійно-оптичні середовища на основі кристалів подвійних
боратів і твердих розчинів вольфраматів і молібдатів»

Науковий керівник проекту,

M.B. Kosmina М.Б. Космина

доктор технічних наук

Термін виконання: 2016 р. – 2017 р.

Чинний до 2020 р.

Вирощування монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd,Er,Yb}$
(RE – Y, Gd)

1. Призначення виробів

Монокристали ортоборатів, активовані неодимом, ітербієм та ербієм використовують для виготовлення активних лазерних елементів. Монокристали отримують витягуванням із розплаву на орієнтовану затравку.

2. Характеристика виготовляємої продукції

Монокристали ортоборатів - сполуки, які належать до подвійних боратів. Емпірична формула $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:(\text{RE} - \text{Y}, \text{Gd})$ – прозорі, тверді речовини, нерозчинні у воді, органічних розтворювачах, мало розчинні в лузі та неорганічних кислотах, плавляться конгруентно в інтервалі 1350-1450⁰С. Сполуки $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Gd) кристалізуються в орторомбічній сингонії с просторовою групою симетрії Pnma, Z = 4. Параметри елементарної комірки: $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ - $a = 7,15175 \text{ \AA}$, $b = 15,4691 \text{ \AA}$, $c = 8.5577 \text{ \AA}$, $V = 946,7480 \text{ \AA}^3$, густина - 3,741 г/см³; $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ - $a = 7.1922 \text{ \AA}$, $b = 15.5416 \text{ \AA}$, $c = 8.6190 \text{ \AA}$, $V = 963.41 \text{ \AA}^3$, густина - 4,44 г/см³. Продукт не вибухобезпечний, не пожаробезпечний, токсичний при вдиханні дрібнодисперсного пилу або пару продукту дисоціації (токсичність визначена по вихідних складових). Гранично-допустима концентрація (ГДК) не встановлена.

3. Сировина та матеріали.

Таблиця 3.1. - Сировина та матеріали для вирощування кристалів.

Назва сировини, матеріалів	Нормативно-технічна документація, сорт, марка	Показники обов'язкові для перевірки	Регламентуючі норми з припустимими відхиленнями
1	2	3	4
Окис гадолінію	ОСТ 48-200-81 Марка ГдО-Г	Зовнішній вигляд – цілісність упаковки	Відсутність інородних включень
Окис ітрію	99,999		
Окис неодиму	ОСТ 48-107-81 Марка НО-Е	-	-
Окис ітербію	99,99		
Окис ербію	99,95		
Борна кислота	99,99	-	-
Вуглекислий кальцій	99,99		
Тигель Pt (I)	ТУ 48-1-445-83 Тип ТЦ 10056	Діаметр, мм Висота, мм Товщина, мм Вага, г	100±1 150±5 2±0.1 2275±10
Екран платиновий (2)	Креслення	Не контролюється	
Мішалка платинова	Креслення	Не контролюється	
Комірка для затравочного кристала (6)	Креслення	Не контролюється	
Затравочний кристал (7)	Креслення	Не контролюється	
Штифт (8)		Д,мм; 1 мм	2.5±0.1 14±0.5
Шток затравкоудержувача	Креслення	Д,мм; 1 мм	100±0.1 180±0.1
Соляна кислота	ГОСТ 3118-77	Не контролюється	
Дистилірована вода	ГОСТ 6709-72		
Вуглекислий натрій	ГОСТ 83-79,чда	Цілісність	

		упаковки	
Аргон	ОС.Ч		

4. Характеристика вихідної сировини, матеріалів.

Вихідною сировиною для вирощування монокристалів є: окиси рідкісноземельних елементів (ітрію, гадолінію, марка ГДО-г, неодиму марка НО-Е, ітербію та ербію), вуглекислий кальцій марки «ос.ч» та борна кислота «ос.ч». Основні матеріали і вироби з платини, які використовуються представлені в табл.3.1.

5. Опис технологічного процесу.

Технологічний процес вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE – Y, Gd) включає: підготовку шихти, ріст і відпал кристалів.

Вирощування кристалів подвійних боратів здійснюється на установках з високочастотним нагрівом «Кристал 3М» та «Аналог». Ці установки обладнані електронною системою регулювання напруги на індукторі, системою автоматичного зважування кристала, високоточною системою підтримання заданих параметрів вирощування. Завдання та підтримка параметрів росту здійснюється при допомозі комп'ютера з візуалізацією на моніторі. Температура плавлення боратів лежить в межах 1350-1450°C, що дає можливість використання Іг та Рт тиглів.

Кристали вирощуються з розплаву методом Чохральського на установках з індукційним нагрівом (частота генератора ~8кГц) в стаціонарних атмосферах очищеного азоту ($P < 1,5 \times 10^5$ Па) або аргону особливої чистоти ($P \leq 5 \times 10^5$ Па) із платинових або іридієвих тиглів. Схема кристалізаційного вузла і фото вирощеного кристала в тиглі представлена на рисунку. 5.1.

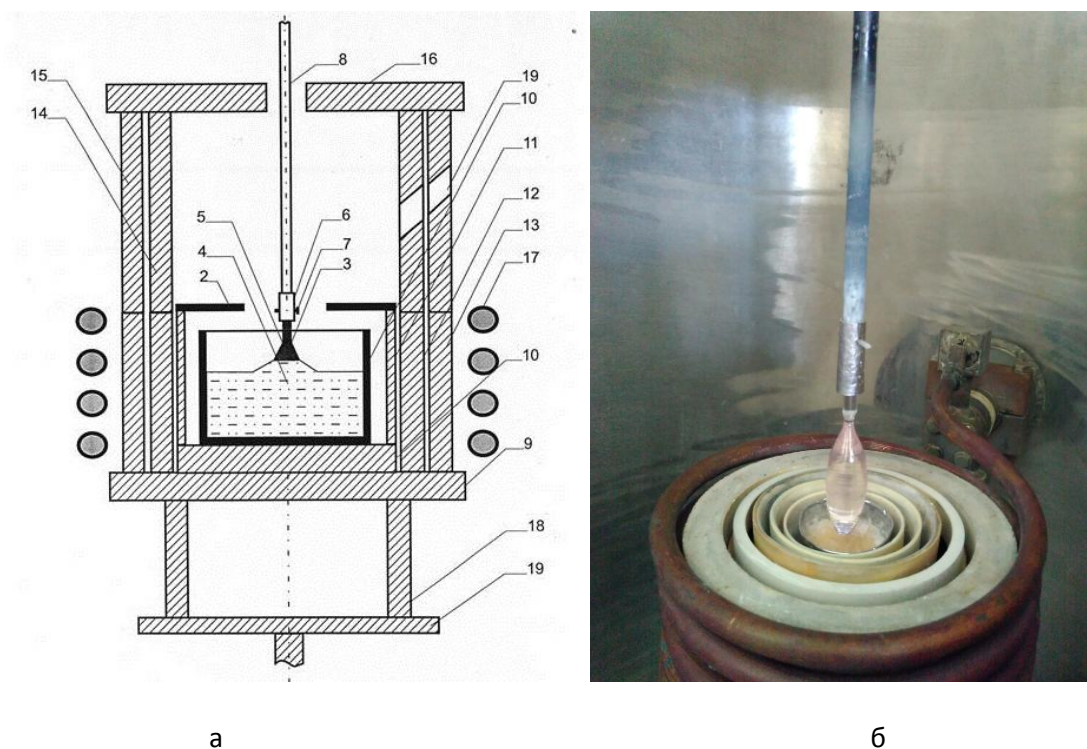


Рисунок 5.1- Схема кристалізаційного вузла (а) для вирощування кристалів і фото вирощеного кристала: 1 - тигель, 2 – Рт екран, 3 – затравковий кристал, 4 - розпав, 5 - кристал, 6 - Рт комірка для затравкового кристала, 7 - сапфіровий штифт, 8 - сапфіровий шток, 9-16, 18 - керамічні алундові екрани, 17 – індуктор, 18 – стіл нижнього приводу, 19 - сапфірове вікно. б – вигляд кристалізаційного вузла та кристала.

Використовуються кристалізаційні вузли, які дозволяють змінювати температурний градієнт на границі розділу розплав-кристал в інтервалі 10-70°C/см, та плавну зміну температури по всій висоті кристалізаційного вузла.

Напрямок вирощуваного кристала співпадає з кристаллографічною віссю [001]. Швидкості витягування та обертання варіювалися в межах 1-3 мм/год і 20-30 обертів за хвилину, відповідно.

5.1 Технологічний процес вирощування монокристалів боратів включає в себе наступні стадії:

- Підготовка тигля;
- Наплавлення тигля;
- Монтаж і установка затравкоудержувача з затравкою;
- Затравлення і ріст монокристала;
- Відрив монокристала і охолодження його до кімнатної температури.

5.2. Підготовка тигля

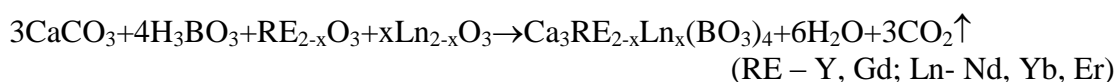
Платиновий тигель (1) (тут і далі по змісту цифри відповідають позиційному номеру деталей відповідно з рис.5.1., підрихтувати на металевій оправці, потім в продовж однієї години протравити в розчині 50% соляної кислоти. Протравлений тигель промити дистильованою водою і прожарити 20-30хв. при температурі 700-1000°C.

Тигель, який був у користуванні, звільнити від залишків закристалізованої шихти вилучуванням в укріп розчину 40% вуглекислого натрію (Na₂CO₃), після чого виконати такі ж операції як з новим тиглем. При необхідності тигель підрихтувати на металевій оправці молотком. Постановити тигель в вузол установки для вирощування на підкладку (10) так, щоб вісь тигля співпадала з віссю кристалізаційного вузла.

5.3. Наплавлення тигля

Багатоступінчатий твердофазний синтез сполук Ca₃RE₂(BO₃)₄ (RE = Y, Gd, Nd) в результаті декомпозиції карбонату лужноземельного елемента та борної кислоти в інтервалах температур 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C тривалістю 10-12 годин для кожного температурного інтервалу) забезпечує отримання монофазної шихти стехіометричного складу.

Розрахувати з точністю не менше 0.001г необхідну для загрузки масу реактивів згідно реакції:



При наплавленні тигля провести розрахунки маси реактиву виходячи з умов створення Ca₃Y₂(BO₃)₄ - 200 г, Ca₃Gd₂(BO₃)₄ - 250г з необхідною концентрацією домішки (неодим або ітербій+ербій).

Зважити розраховану масу реактивів з точністю не менше 0.01г.

5.4 Завантажити синтезовану шихту в тигель. Тигель накрити платиновим екраном (2), а кристалізаційний вузол – алундовим екраном (16). Відкрити подачу води для охолодження установки. Почати нагрівання згідно з інструкцією по експлуатації ростової установки по такій програмі: до температури 700°C зі швидкістю не більше 200 град/год; від 700 до 850°C – зі швидкістю не більше 50 град/год; від 850 до 1450°C – зі швидкістю не більше 20 град/год.

Примітка. При доплавленні тигля швидкість нагрівання не повинна перевищувати 200 град/год.

В тигель додати нову порцію сировини і повторити процес нагрівання.

Виставити температуру в печі на 25⁺⁵ град вище температури кристалізації.

Монтаж і установка затравкоудержувача із затравочним кристалом.

В платинову комірку (6) вставити затравочний кристал (5). При допомозі штифта (7) ячейку з затравочним кристалом з'єднати зі штоком механізму витягування. Попередньо затравкоудержувач повинен бути відцентрований цанговим затискувачем. Дозволяється коливання затравкоудержувача не більше як 1 мм відносно центру. Ввімкнути механізм обертання, та виставити швидкість обертання –(15-20) об/хв.

5.5 Затравлення та вирощування монокристала.

Визначити основні установочні параметри згідно шкал приладів системи автоматичного управління (САУ) габаритами кристала по вазі згідно інструкції оператора для установки «Кристал 3М» або «Аналог»:

- 1). Поставити оптимальну геометрію кристала з розрахунку, що відношення поперечного зрізу тигля (S_t) рівно 0,5;
- 2). Керуючись методичними вказівками «Інструкції по експлуатації» установки розрахувати основні параметри кристала і технологічного процесу і вибрати відповідні установочні коефіцієнти. Експлуатаційні параметри блоків вибирають згідно «Інструкції по експлуатації» в залежності від режиму роботи.
- 3). Опустити затравку до дотику з розплавом. Установити рівновісну температуру, спостерігаючи за процесом розчинення затравки візуально. При допомозі системи керування процесом перевести в автоматичний режим згідно «Інструкції». Увімкнути механізм витягування.

Таблиця 5.1 – Параметри вирощування кристалів.

Найменування параметрів	Значення параметра
Швидкість витягування, мм/год	1-1,3
Швидкість обертання, об./хв	15-20
Швидкість приросту ваги монокристала, г/год	0,5-2
Діапазон зважування маси, кг, г.	0,05-0,5

5.6. Відокремлення монокристала та охолодження його до кімнатної температури.

При досягненні кристалом розрахункової довжини вимкнути автоматичний регулятор, відокремити кристал від розплаву, увімкнути механізм витягування, знизити температуру в печі до кімнатної температури зі швидкістю не більше як 70 град/годину.

Після повного охолодження зняти вирощений монокристал, для чого:

зняти кришку (16); підняти платиновий екран (2); витягнути штифт (7); відокремити комірку із Pt(6) від штоку (9); алмазним диском, або надфілем відрізати вирощений кристал від затравки.

6. Норми витрат сировини, матеріалів та електроенергії

Таблиця 6.1 - Норми витрат сировини, матеріалів та електроенергії на 1 кг монокристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ (5 циклів вирощування).

Найменування сировини, матеріалів, електроенергії	Нормативно-технічна документація, марка, кваліфікація	Одиниця виміру	Норми витрат на одиницю продукції	
			Теоретич.	Планова
1	2	3	4	5
Окис неодиму (Ho-E)	ОСТ 48.200-81	кг	0,01	
Окис ітрію	ОСТ 48.197-81	г	0,359	
Окис ітербію			0,071	
Окис ербію			0,014	
Вуглекислий кальцій		кг	0,543	
Платина (угар)	ТУ6-09-588-75	кг	0,855	
Дистильована вода	П _д 99.98	г	0,155	

Етиловий спирт, ректифікований, технічний	ГОСТ 6709-72	л	3,0	
Соляна кислота	ГОСТ 183000-72	л	0,5	
Вуглекислий натрій	ГОСТ 3118-77	кг	0,1	
електроенергія	ГОСТ 83-79	кВт.год	3000	

Таблиця 6.2 - Норми витрат сировини, матеріалів та електроенергії на 1 кг монокристалів $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{VO}_3)_4$ (4 цикла вирощування).

Найменування сировини, матеріалів, електроенергії	Нормативно-технічна документація, марка, Кваліфікація	Одиниця виміру	Норми витрат на одиницю продукції	
			Теоретич.	Планова
1	2	3	4	5
Окис гадолінію (Gd_2O_3)	ОСТ 48.200-81	кг	0,4	
Окис неодиму (Nd_2O_3)	ОСТ 48.197-81	кг	0,01	
Окис ітербію		кг	0,05	
Окис ербію		кг	0,010	
Вуглекислий кальцій		кг	0,4	
Платина (угар)	ТУ6-09-588-75,осч	г	0,855	
Дистильована вода	Пл 99.98	л	0,155	
Етиловий спирт, ректифікований, технічний	ГОСТ 6709-72	л	3,0	
Соляна кислота	ГОСТ 183000-72	кг	0,5	
Вуглекислий натрій	ГОСТ 3118-77	кг	0,1	
електроенергія	ГОСТ 83-79	кВт.год	3000	
	-			

7. Коротка характеристика відходів виробництва, стікаючої води і викидів в повітря.

Основний вид відходів – закристалізований розплав, який виймається з тигля після останнього вирощування. Стікаюча вода і викиди в повітря відсутні.

Таблиця 7.1 - Характеристика і норми утворення відходів при вирощуванні 1 кг монокристалів

Найменування відходів, склад, стадія утворення	Напрямок використання, спосіб очищення або ліквідації	Норми утворення, кг
Тверді відходи Кристали боратів, отримані після 1-го циклу кристалізації вилуженням залишків розплаву в тиглі	використання повторно	0,08
Рідкі відходи, розчин натрію вуглекислого після вилуження	промислові стоки	0,4
Розчин соляної кислоти	нейтралізація	0,17
Газоподібні відходи	відсутні	

8. Контроль виробництва

Таблиця 8.1 - Основні контрольні операції і стадії технологічного процесу

Найменування стадій процесу, місце взяття	Трива- лість	Чистота і спосіб	Технічні показники і	Методи випробу	Хто конт-
--	-----------------	---------------------	-------------------------	-------------------	--------------

проби, вимірювання параметру	стадії, год	контролю	норми	вань і способи контролю	ролює
Підготовка платиного тигля	1,5-4,5	1 раз за 10 циклів	Відсутність пошкодж., забр.	Візуаль.	Опер.
Наплавлення і доплавлення тигля	3-4	виращування наплавлення 1 раз за 10 циклів, доплав. перед кожним циклом	Відхилення від співпадання вісі тигля і печі не більше 1 мм, при наплавлені	Візуаль.	Опер.
Монтаж і установа затравкодержувача	0,5	Перед кожним циклом	Коливання затравкодержувача не більше, як 1 мм	Візуаль.	Опер.
Затравлення і ріст монокристалу	100-120	Кожний цикл виращування	Швидкість росту кристала пост. переїзу (48 г/добу)	Візуаль.	Опер.
Відокремлення монокристалу і охолодження його до кімнатної температури	24-30	Кожний цикл	Швидкість охолодження не більше 70 град/год	Візуаль.	Опер.

9. Основні правила безпечної експлуатації приміщень.

Класифікація приміщень і установок по вибухо-пожаробезпеці: приміщення і установки по електрообладнанню не категоріуються. Категорія вибухобезпеки процесу згідно СН і П 11-90-81.

Таблиця 9.1. - Аварійний стан виробництва, засіб його упередження і усунення

Вид аварійного стану виробництва	Межа допустимого значення параметрів	Дія персоналу по упередженню або усуненню аварійного стану
Вимикання електроструму	Більш як 1 хв.	Вимкнути електричне живлення, а через 3 години водопостачання
Припинення подачі води	На короткий час, не більш, як 2-3 хв.	Вимкнути електроживлення
Вихід зі строю автоматичних регуляторів	Не встановлюється	Відокремити кристал від розплаву. Вимкнути електроживлення. Процес припинити.
Відрив монокристалу	Не встановлюється	Процес припинити.
Замикання в електричних ланцюгах живлення і регулювання	Не встановлюється	Вимкнути електроживлення. Процес виращування припинити.

10. Заходи по забезпеченню безпечної роботи

При виращуванні монокристалів ортоборатів існує безпека враження електричним струмом, отримання опіків, механічних травм, отруєння, запалення обладнання.

Щоб уникнути ураження електричним струмом необхідно:

- Дотримуватись інструкцій по роботі на установках по вирощуванню кристалів, відповідними приладами, які застосовуються в технологічному процесі;
- Не дозволяти виконувати роботи фахівцям, які не пройшли навчання та перевірку знань в встановленому порядку;
- На робоче місце біля електрообладнання постелити діелектричні коврики;
- До ремонту і обслуговуванню електрообладнання допускається тільки персонал, який пройшов навчання та має посвідчення;
- Забороняється доторкатися до оголених частин електрообладнання та проводів під струмом;
- Перед початком роботи необхідно перевірити наявність та цілісність заземлення;
- Не проводити роботи на неналагодженому обладнанні.
Щоб не отримати термічних опіків необхідно:
- Завантаження шихти при наплавленні тигля виконувати тільки при холодному кристалізаційному вузлі;
- Не доторкатися руками до нагрітого обладнання і тигля;
- Щоб запобігти механічних травм користуватися тільки справним інструментом, рихтовку тигля виконувати тільки на спеціальному верстаку.

Щоб запобігти отруєння необхідно:

- Роботу проводити при наявності приточно-витяжній вентиляції;
- При завантаженні шихти, очистці тигля і камери вирощування, користуватися респіратором типу РУ-60М;
- На робочому місці знаходитись в спецодязі;
- Всі операції по відмиванню тигля і користуванні соляною кислотою, проводити у витяжній шафі, в захисних окулярах та гумових рукавицях.

Для забезпечення безпечної роботи при вирощуванні монокристалів необхідно:

- Дотримуватись технологічного регламенту, або лабораторної методики по вирощуванню;
- Проводити постійний контроль параметрів технологічного процесу, не оставляти робоче місце;
- Пильно слідкувати за справністю обладнання та приладів;
- Про всі замічені порушення технологічного процесу невідкладно повідомити завідувача відділу та застосувати заходи по їх усуненню.

11. Перелік обов'язкових інструкцій

1. Інструкція по техніки безпеки, протипожежній безпеці і промисловій санітарії для дільниці по вирощуванню монокристалів.
5. Інструкція по техніці безпеки, протипожежній безпеці при транспортуванні, збереженні та роботі з балонами, наповненими газами під тиском .
6. Інструкція по експлуатації установок «Кристал 3М» та «Аналог»
11. Основні правила безпечної роботи в хімічній промисловості.
 - 11.1. Пожаровибухобезпечні та токсичні властивості сировини, готової продукції

Найменування Сировини, готової продукції	Температура, °С			Межа заpalовання, об'ємна доля, %		Характеристика токсичності	Межа допустимої концентрації в повітрі, робочій зоні промислових виробництв або токсичні властивості аналогічно с розрахун-ком ОБУВ, мг/м³
	сполоху	Запалювання	Самозапалювання	Нижня межа	Верхня межа		
Окис неодиму НО-У ОСТ 48-197-81	-	-	-	-	-	Пил діє на слизисту оболонку верхніх шляхів дихання, викликає пошкодження шкіри. При потраплянні в середину організму викликає зміну печінки, недобре діє на обмін речовин	4 (ОБУВ ОСТ 48-200-81)
Окис свинцю	-	-	-	-	-	Пил викликає подразнення верхніх шляхів дихання, шкіри. При потраплянні в середину організму порушує роботу печінки, та білковий склад крові. " "	2 (ОБУВ ОСТ 48-197-81)
Окис вольфраму						-	6
Окис молібдену						-	6
Вуглекислий кальцій						При вдиханні довгій час, спостерігається захворення верхніх шляхів дихання " "	2
Вуглекислий натрій							2
Соляна кислота						Хронічні отруєння викликають катарі шляхів дихання, руйнування зубів, шкіри.	5
Етиловий спирт	13	-	356	11	41	Токсичний, пошкоджує центральну нервову систему	1000 (парі)

Головний інженер

 О.І. Верешак

Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук

 О.М. Шеховцов

Провідний інженер

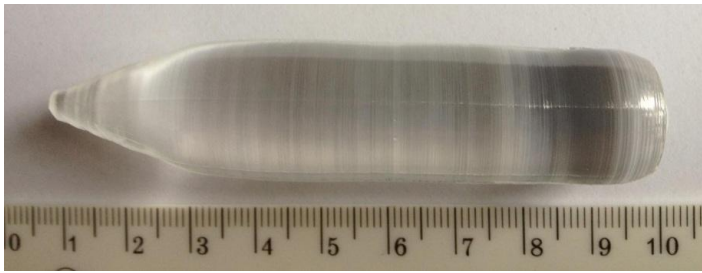
 Ю. М. Горобець

Додаток 2.

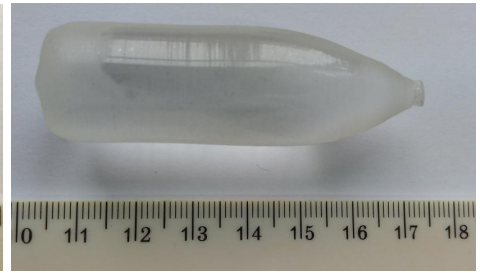
Зображення вирощених кристалів.

ФОТОГРАФІЇ КРИСТАЛІВ

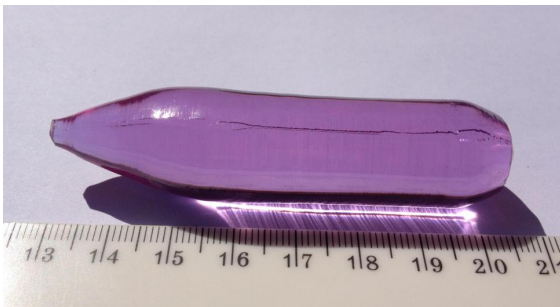
Подвійні борати.



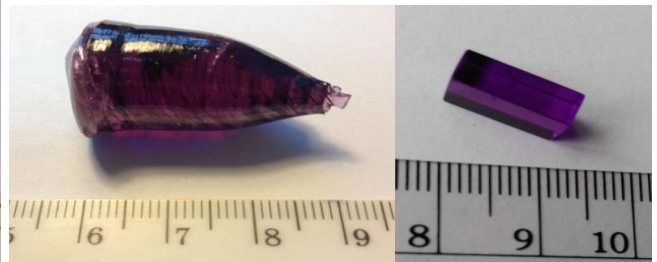
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$,



$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$



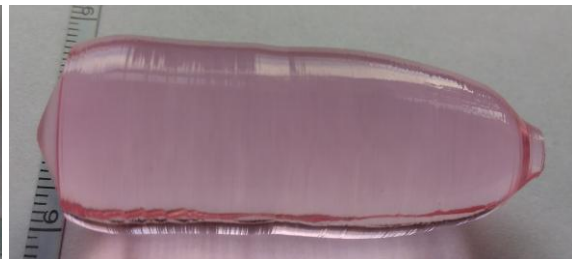
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$



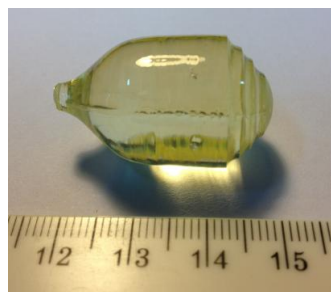
$\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ та елемент



$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$;



$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$.



$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$

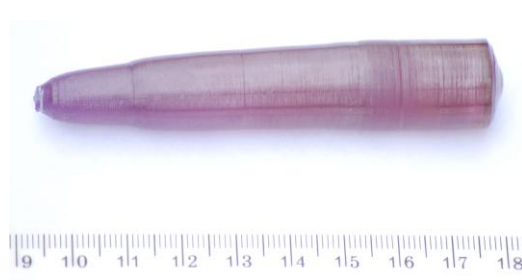


$\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$

Подвійні ванадати.



$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$



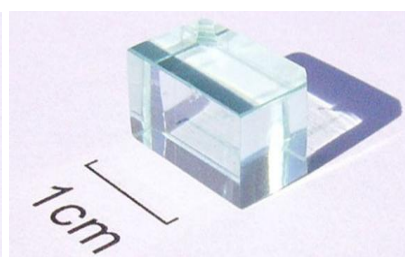
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$



$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$



$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{VO}_4)_7$

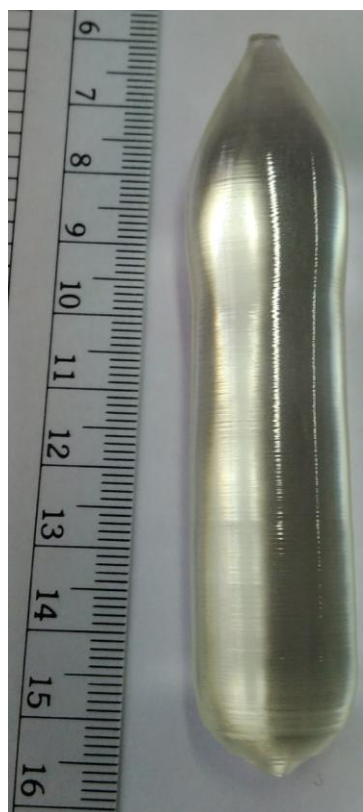


$\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7$

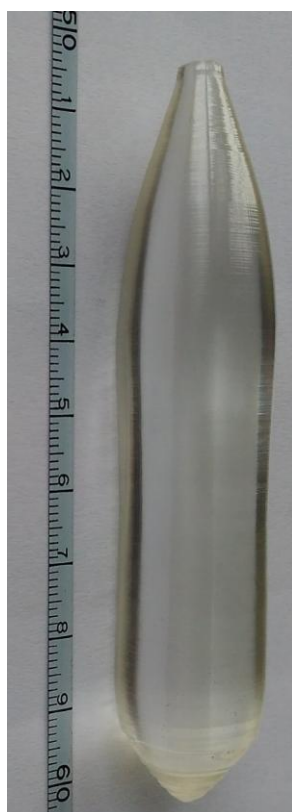


$\text{Ca}_{10}\text{K}_{0.3}\text{Yb}_{0.3}(\text{VO}_4)_7$

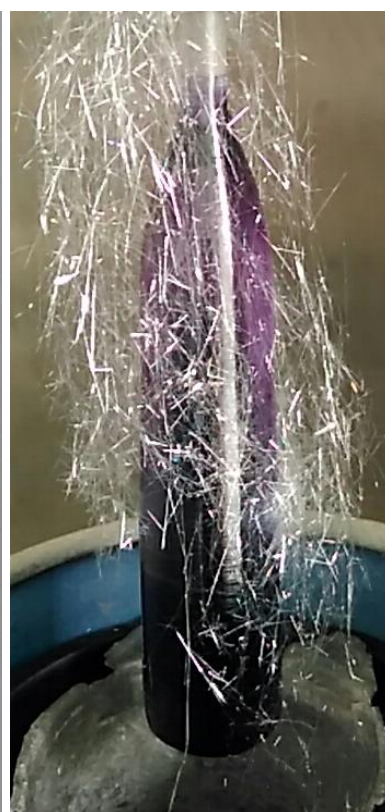
Вольфрамати та молібдати.



SrWO_4



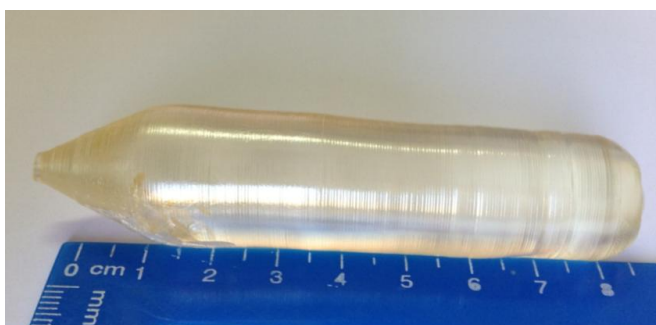
CaMoO_4



$\text{CaMoO}_4:\text{Nd}$



CdWO_4



archPbMoO_4

Додаток 3

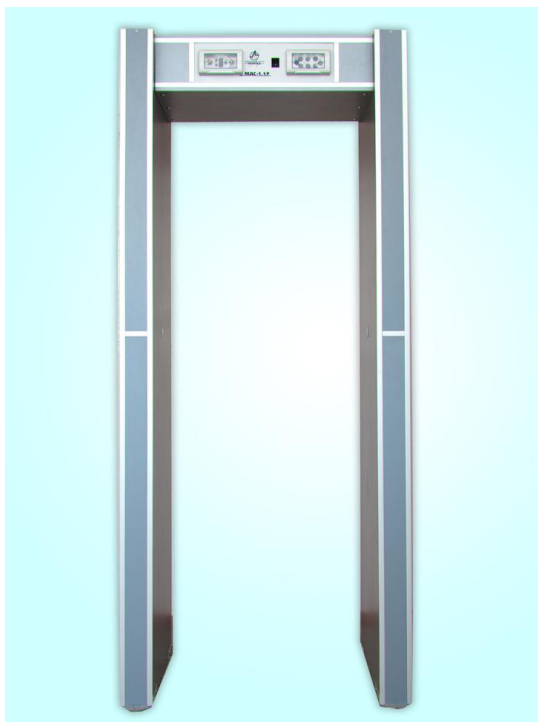
Металодетектор МДС-1.1Р

(російською мовою)



Металлодетектор МДС-1.1Р

(совмещен с функциями радиационного монитора)



Назначение: для обнаружения несанкционированного перемещения через проход арки как металлических предметов (оружие, инструменты и т.д.), так и источников радиоактивного излучения (радионуклиды, ядерные материалы).

Возможные области применения: на проходных административных и общественных учреждений, контрольно-пропускных пунктах различных военных и гражданских объектов. Конструктивно выполнен в виде П-образной арки. В боковинах арки размещены передающие и принимающие антенны

металлодетектора, детектор гамма-излучения и нейтронного излучения. В верхней части арки размещены пульт индикации и электронный блок управления. На пульте индикации отдельно выведены световой и звуковой сигнализатор подачи сигналов тревоги при выявлении как металлических предметов так и источников радиоактивного излучения. Отличительной особенностью металлодетектора МДС-1.1Р является применение оксидного сцинтиллятора $CdWO_4$ в качестве детектора, что позволило одним детектором одновременно регистрировать как гамма-излучение, так и нейтронное излучение, а также значительно уменьшить габариты детектора излучений.

Основные технические характеристики :

- напряжение питания частотой 50 Гц, В, 220 (± 22);
- потребляемая мощность, Вт, не более 70
- габаритные размеры арки, мм 2200 x 810 x 563;
- масса, кг, не более 100;
- обнаружение металлических предметов
размером, мм, при скорости перемещения их через проход арки
от 0,3 до 1,5 м/сек:
 - из ферромагнитных материалов 2 x 10 x 100;
 - из диамагнитных материалов 2 x 20 x 200;
 - из нержавеющей стали 1 x 55 x 105;
- пороговая чувствительность к ядерным материалам
массой, г, не менее:
 - ^{235}U - 15;
 - ^{238}U - 20;
 - ^{239}Pu - 0,2;
- обнаружение минимальных значений активностей
источников гамма-излучения, кБк, не менее:
 - ^{137}Cs - 46;
 - ^{60}Co - 24;
 - ^{241}Am - 40;
- продолжительность выхода металлодетектора на
рабочий режим после его включения, сек., не более 100;
- диапазон рабочих температур, °C от 5 до 40;
- относительная влажность при 25 °C, % 95;
- гарантийный срок службы, лет 1.

Возможна одновременная работа нескольких металлодетекторов расположенных в ряд на расстоянии не менее 0,5 м.

Возможен вариант поставки металлодетектора для работы на открытом воздухе.

Разработка:

Институт монокристаллов НАН Украины,

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,

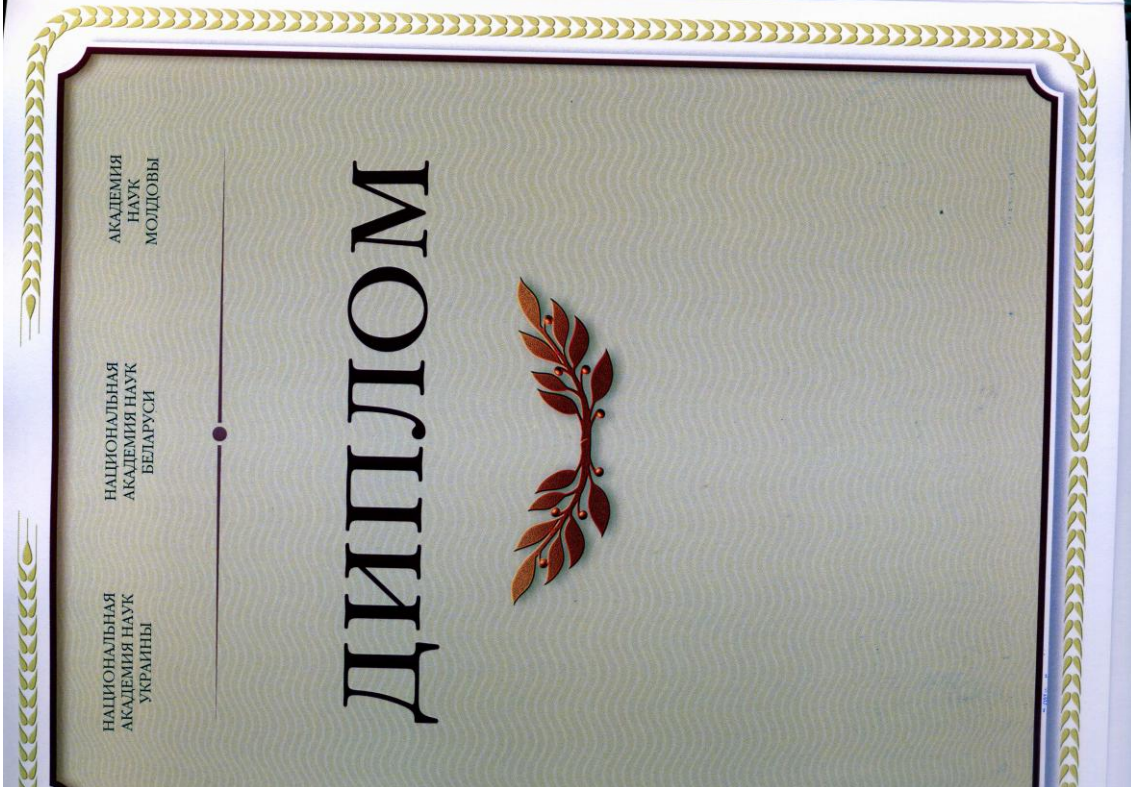
Научно-технический центр «Импульс».

16610, Украина, Черниговская обл. г.Нежин, ул Шевченко 109/1

тел/факс (04631) 5-12-25 ; E-mail impuls@impulsitd, www.impulsitd.com

Додаток 4.

Диплом про присудження міжнародної премії Академії наук України,
Білорусі та Молдови за 2017р за цикл наукових праць
«Новые перспективные материалы для лазерной техники и нелинейной
оптики: получение и свойства».
(російською мовою)



Додаток 5.

Акт використання результатів дисертаційної роботи в
Інституті монокристалів НАН України

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор Інституту
монокристалів НАН України
член-кореспондент НАН України
доктор фіз.-мат. наук, професор



І.М. Припула
2017 р.

А К Т

про використання результатів дисертаційної роботи старшого наукового співробітника Інституту монокристалів НАН України Шеховцова Олексія Миколайовича «Технології отримання монокристалів боратів, ванадатів, вольфраматів та молібдатів для активних елементів лазерів з довжинами хвиль 1,06 і 1,5 мкм», представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання і виробництво електронної техніки.

Цим засвідчуємо, що результати дисертації Шеховцова О.М., зокрема технологічні рішення щодо вирощування монокристалів методом Чохральського, згідно технологічного регламенту «Вирощування монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd,Er,Yb}$ ($\text{RE} - \text{Y, Gd}$) для виготовлення активних елементів для лазерів з діодним накачуванням», використовуються в Інституті монокристалів НАН України для вирощування других оксидних кристалів, а саме лазерних кристалів з іншим хімічним складом та кристалічною структурою – $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)$. Запропонований технологічний процес багатоступінчатого синтезу шихти (патент №113816, Бюл. №5, опубл. 10.03.17.), з урахуванням фізичних параметрів других складних оксидних сполук дозволяє значно скоротити енергетичні витрати, тривалість процесу і підвищити технологічний вихід кристалів із заданими параметрами.

Відпрацьовані технологічні режими на модернізованих заводських установках «Кристалл ЗМ», виготовленні кристалізаційні вузли для різних типів кристалів, розроблені технологічні рішення дають можливість вирощувати високотемпературні оксидні кристали методом Чохральського з високими функціональними характеристиками.

Керівник розробки
доктор технічних наук

М.Б.Космина

Вчений секретар
канд.фіз.-мат.наук

К.М. Кулик

Додаток 6.

Акт використання результатів дисертаційної роботи в Institute of Physics,
Polish Academy of Sciences, Варшава (Польща).

(англійською мовою)

Structure quality of pure and Nd doped $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)$ (RE - Y, Gd) single crystals grown in Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine

Experiments were performed at:

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotników 32/46, 02-668
Warsaw, Poland.

and

Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine, Nauky Avenue 60, 61001 Kharkov,
Ukraine.

The crystals were produced in Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine and studied in Institute of Physics, Polish Academy of Sciences in frames of joint project "Investigation of structure of $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y,Gd) single crystals".

ŚRODOWISKOWE LABORATORIUM
BADAŃ RENTGENOWSKICH
I ELEKTRONIMIKROSKOPOWYCH IF PAN
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46
tel./fax 843 60 34

10.10.2019

Date



Signature

Prof.dr. hab. W. Paszkowicz

EXPERIMENTAL CONDITIONS

Crystal growth.

The set of pure and Nd-doped $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd) single crystals were grown by the Czochralski method in inert atmosphere. The set of polished samples cut to perpendicular growth direction were produced for investigation of crystal quality.

Powder X-Ray Diffraction.

The structure and phase analysis of samples was performed using a Bragg-Brentano powder diffractometer (X'Pert Pro Alpha1 MPD, supplied by Philips/PANalytical), working in the continuous scanning mode, equipped with an incident beam Ge(111) Johansson monochromator and a semiconductor strip detector. Cu $K\alpha_1$ radiation was used in the experiment.

High-Resolution X-Ray Diffraction.

In the high resolution diffraction studies, an X'Pert MRD diffractometer equipped with a standard laboratory monochromatized source Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) was used. The applied configuration provides a beam of 20 arcsec divergence in horizontal plane. Recorded via open detector intensity of reflected beam versus angle of incidence, so called rocking curves (hereafter abbreviated as RC (DA)) and recorded ω scan curves via crystal analyzer, hereafter triple axis rocking curves (RC (TA)), $2\theta/\omega$ scans (hereafter: TTO) via a crystal analyser and reciprocal lattice point maps (hereafter: RLM) of reflections from (0 0 1) crystallographic planes were collected and analyzed.

The triple axis rocking curve images obtained from many curves collected point by point along the sample surface inform about the crystal micro- and macromosaic structure. $2\theta/\omega$ scans images constructed in the same way as RC (TA) images showed the distribution of the chemical composition or strain (on the basis of lattice parameter variation assessment). For each image we used a special

system of slits, which gave an illuminated area on the sample of about 0.4-0.8 mm². The reciprocal lattice point maps provided information concerning defects present in the crystals over a large area of their near-surface volume (illuminated area of about 2-3 mm²).

White-Beam X-Ray Topography.

X-ray white beam topography was carried out at the X-ray imaging station of the instrumentation beamline BM05 at the European Synchrotron Radiation Source (ESRF) in Grenoble, France. The brightness of a beam outgoing directly from the source were described by following parameters: power 120 W/mrad, 1.35 W/mm² and maximal flux 2.7×10^{13} ph./s/mrad²/0.1%BW.

RESULTS.

The high-resolution diffraction studies carried out for determination of spatial distribution of crystal-lattice defects in pure and Nd doped $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd) crystals. Such investigation was performed for the direction perpendicular to growth direction. The obtained information will be useful for further optimization of growth technique for such crystals.

Graph of variation of the "c" crystal lattice parameter along the plates, describing the chemical homogeneity of borates crystals $\langle c \rangle$ - means average value of all results. The uncertainty of the "c" measurement is at the order of 0.00003 Å.

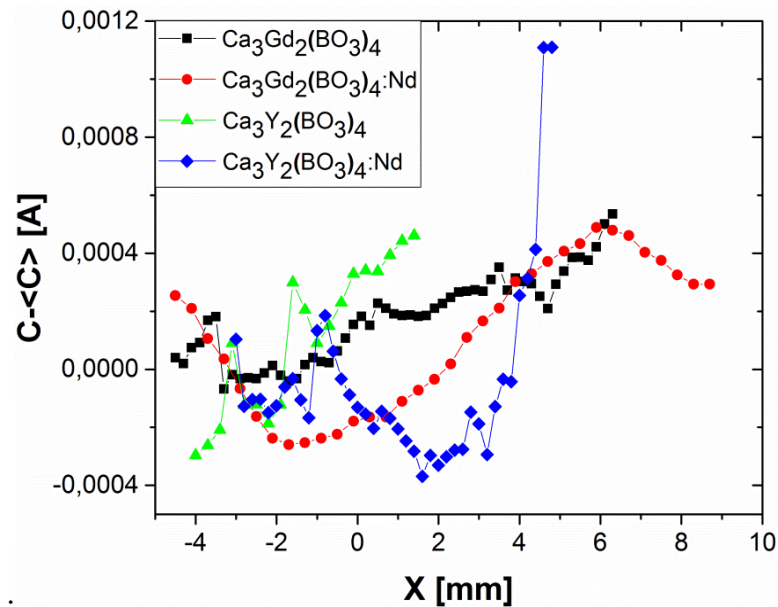


Fig.1. Subtle variations of lattice parameter along the borate crystals. The figure shows that these changes exist but are very small (significant variations would be about 50-100 times higher). The magnitude of changes proves that the crystals are chemically homogeneous.

Table 1. Information about crystal quality obtained by different methods.

	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$
RSM	<p>2 nodes corresponding with two crystalline blocks twisted to each other about $\Delta\Omega = 0.02$ deg</p> <p>$\Delta\theta$ between nodes = 0.002 deg, (the variations of a chemical composition between blocks are negligible)</p>	<p>3 nodes belonging to three blocks twisted to each other about $\Delta\Omega = 0.04$ deg</p> <p>$\Delta\theta$ between nodes 0.0005 deg (the variations of a chemical composition between blocks are negligible)</p>	<p>2 nodes corresponding with two blocks twisted to each other about 0.1 deg</p> <p>$\Delta\theta$ between nodes 0.1 deg (each block have a quite different chemical composition)</p>	<p>2 nodes coming from two blocks twisted to each other about 0.06 deg,</p> <p>$\Delta\theta$ between nodes 0.001 deg (the variations of a chemical composition between blocks are negligible)</p>
Ω Scan Map	small curvature of the crystal plane, about 0.1 deg	small curvature of the crystal plane, about 0.1 deg	curvature of the crystal plane about 0.2 deg	small curvature of the crystal plane, about 0.05 deg
2 θ - Ω Scan Map	Bragg angle variations only 0.005 deg (chemical composition along the crystal and perpendicular to the area of RSM measurement is homogeneous)	Bragg angle variations only 0.008 deg (chemical composition along the crystal and perpendicular to the area of RSM measurement is homogeneous)	Bragg angle variations about 0.02 deg (chemical composition along the crystal and perpendicular to the area of RSM measurement is quite homogeneous)	Bragg angle variations about 0.006 deg (chemical composition along the crystal and perpendicular to the area of RSM measurement is homogeneous)
White Beam Synchrotron Topography	<p>micromosaics and dislocations (combined data from RSM and Topography)</p> <p>crystal has broken under the influence of the X-ray beam heating (the sample probably had quite large inner strains)</p>	<p>micromosaics and dislocations (combined data from RSM and Topography)</p> <p>overlapping and separated image parts - this may be related to a layered structure or crystal parts with differences in the orientations, probably related to grain boundaries</p>	<p>micromosaics and dislocations (combined data from RSM and Topography)</p> <p>a black-white layered structure, probably small change of orientation of the two crystal parts, individual dislocation image seem to be visible</p>	<p>micromosaics and dislocations (combined data from RSM and Topography)</p> <p>growth striations, layered structure or crystal parts with small differences in their orientations, approximately the line or plane of the orientation jump (probably the small angle boundaries)</p>

SUMMARY

It was established, that $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ single crystals were free of impurity phases. The crystal quality does not differ from the crystal quality of other multicomponent oxide crystals.

The $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ single crystals are characterized by the next defects: crystal blocks with low misorientation angles, micromosaics, dislocations and (001) crystallographic planes bends. Average FWHM values of rocking curve are in the $32\text{--}131'$ range and are at the same level as for other borate crystals. Misorientation angles of crystal blocks are up to 0.06° . Radii of (001) crystallographic plane curvature are from few meters to few dozen meters.

Додаток 7.

Акт використання результатів дисертаційної роботи в INFN - Laboratori
Nazionali del Gran Sasso, Асерджі (Італія).
(англійською мовою)

**Discovery of the ^{151}Eu decay for the $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ single crystal grown in
Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine**

Experiments were performed at:

INFN - Laboratori Nazionali del Gran Sasso, I-67010 Assergi (AQ), Italy

and

Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine, Nauky Avenue 60, 61001 Kharkov,
Ukraine.

The $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ crystal was purchased from Institute for Single Crystals, NAS of
Ukraine and studied in INFN - Laboratori Nazionali del Gran Sasso.

Date

02 October 2019

Signature

(Dr. Stefano Pirro)



EXPERIMENTAL CONDITIONS

Crystal growth.

The $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ single crystal was grown by the Czochralski method in air atmosphere from the Pt crucible. The specimen was produced for investigation by means of scintillating bolometer.

Scintillating bolometer technique.

The $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ crystal was operated in a dilution $3\text{He}/4\text{He}$ refrigerator in the Gran Sasso underground laboratory of INFN. The crystal was held in position by means of a high-purity copper structure. Germanium Neutron Transmutation Doped thermistors (Ge-NTD) are used as temperature sensors. They are coupled to the $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ crystal and to the light detector (LD) by means of resin epoxy glue. In order to maximize the light collection efficiency, the crystal was surrounded by a reflecting foil (3M VM2002). The operational features of the LD, namely a high purity Ge wafer (diameter 44.5 mm and thickness 300 μm). The detector was operated for 462.2 h. The $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ crystal and the LD have completely independent read-out.

RESULTS.

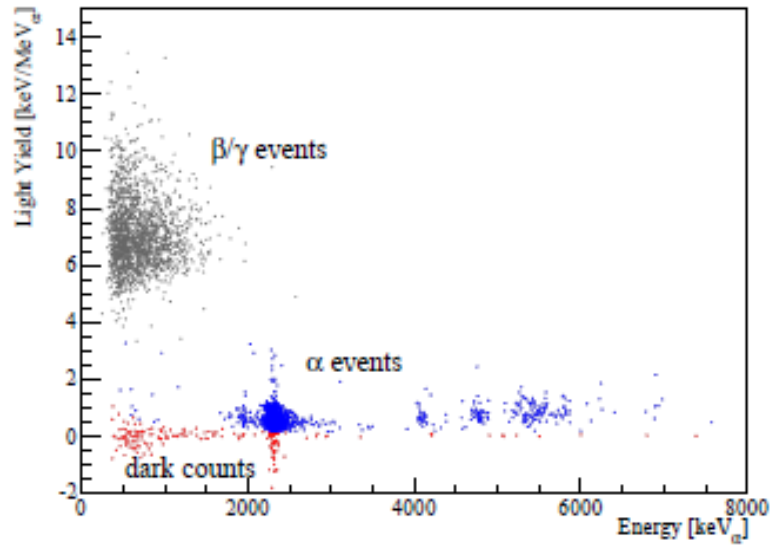


Fig. 1. Light Yield vs Heat scatter plot corresponding to 462.2 hours of background measurement with the 6.15 g $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ crystal. The heat channel is energy-calibrated using the Q of the internal decays of the crystal (crystal contaminations). Three classes of events are identified; each one is characterized by a different Light Yield.

The number of ^{151}Eu atoms in the 6.15 g $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ crystal is $(4.76 \pm 0.07) \times 10^{21}$, evaluated taking into account the measured isotope composition of Eu measured with HR-ICP-MS ($47.6 \pm 0.7\%$). This measurement allows to minimize the systematic uncertainty in the evaluation of the ^{151}Eu half-life value. The choice of the fit interval and of the fit function causes a variation on the estimated number of ^{151}Eu events. For example, shrinking the fit range (1800-2800 keV), causes a reduction of ^{151}Eu events of 5.3 counts, while changing the response function to a CB + a Gaussian increases the number of ^{151}Eu events by 0.9 counts. We included these effects in the systematics. Finally, we neglect the miscalibration error because of the small value compared to the detector energy resolution. Considering the observed number of events corrected for the event

selection efficiency (37.6 ± 7.5 counts), the containment efficiency of ^{151}Eu α decay evaluated by means of Monte Carlo simulations ($\eta = 99.98\%$) and the live time of the measurement (462.2 h), we obtain the following value for the half-life of ^{151}Eu to the ground state of ^{147}Pm daughter nuclide:

$$T_{1/2} = (4.62 \pm 0.95(\text{stat.}) \pm 0.68(\text{syst.})) \times 10^{18} \text{ y.}$$

SUMMARY

^{151}Eu α decay to ground state of ^{147}Pm with a measured half-life of $T_{1/2} = (4.62 \pm 0.95(\text{stat.}) \pm 0.68(\text{syst.})) \times 10^{18}$ y with a 7.4σ statistical significance has been discovered. The evaluated Q-value for the decay is 1948.9 ± 6.9 keV. This result was obtained using the $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ crystal, operated as scintillating bolometer.

Додаток 8.

Акт використання результатів дисертаційної роботи в Білоруському національному технічному університеті, Мінськ (Білорусь).

(російською мовою)



ПРЕДСЕДАЮЩИЙ КОМПЕТЕНЦИОННОЙ КОМИССИИ по учебной работе БНТУ

О.К. Гусев
2019 г.

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательских работ в образовательный процесс

Комиссия в составе декана приборостроительного факультета БНТУ Свистуна А.И., заведующего кафедрой лазерной техники и технологии приборостроительного факультета БНТУ Кулешова Н.В., заведующего кафедрой экспериментальной и теоретической физики приборостроительного факультета БНТУ Юмашева К.В. настоящим подтверждает, что на кафедре лазерной техники и технологии приборостроительного факультета БНТУ осуществлено внедрение в учебный процесс результатов комплексного исследования спектроскопических свойств и генерационных характеристик кристаллов двойных ортованадатов, активированных Nd и Yb, а также кристаллов боратов, соактивированных ионами Er и Yb, полученных Шеховцовым Алексеем Николаевичем при выполнении диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук, для использования при проведении занятий по учебным дисциплинам «Твердотельные лазерные системы» и «Теория и расчет лазеров» для студентов специальности 1-38 01 02 «Опτικο-электронные и лазерные приборы и системы».

Внедренные результаты работы представляют собой описание спектроскопических свойств и генерационных характеристик новых кристаллических активных сред с ионами Nd, Yb и соактивированных ионами Er и Yb для создания лазеров с диодной накачкой в спектральной области 1 мкм и 1.5 мкм, соответственно.

Решение о данном внедрении результатов работы и включении соответствующих материалов в учебную программу дисциплины принято на заседании кафедры лазерной техники и технологии 15.10.2019 г., протокол №2.

Декан ПСФ

Свистун А.И.

Зав. кафедрой ЛТиТ

Кулешов Н.В.

Зав. кафедрой ЭиТФ

Юмашев К.В.