

на правах рукописи



Шавельев Алексей Андреевич

**Влияние катионного состава на коэффициент распределения
и оптические свойства примесных центров Ce^{3+} в кристаллах
твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань, 2026

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (К(П)ФУ)

Научный руководитель: Низамутдинов Алексей Сергеевич
кандидат физико-математических наук, доцент,
кафедра квантовой электроники и
радиоспектроскопии Казанского
(Приволжского) федерального университета

**Официальные
оппоненты:** Рябочкина Полина Анатольевна
доктор физико-математических наук,
профессор, Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им.
Н.П. Огарёва, заведующая кафедрой фотоники
Института наукоёмких технологий и новых
материалов

Субботин Кирилл Анатольевич
кандидат технических наук, Институт общей
физики им. А.М. Прохорова РАН, отдел
лазерных кристаллов и твердотельных лазеров,
заведующий отделом

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт геохимии им.
А.П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «21» октября 2026 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.01 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корпус 3, ауд. 227 (Конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте: <https://diss.unn.ru/1654>

Автореферат разослан «___» сентября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.340.01,
кандидат физико-математических наук



Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Кристаллы фторидов, имеющие структуру кольквириита, будучи допированными редкоземельными ионами являются перспективными лазерными материалами, а именно эффективными активными средами, способными усиливать оптическое излучение в различных диапазонах длин волн [1-5]. Современное развитие лазерных технологий характеризуется устойчивой тенденцией к сокращению длины волны излучения, и предлагаемая в данной работе активная среда, а именно $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$, демонстрирует генерацию в УФ области [2,6]. Широкая полоса перестройки длины волны и возможность генерации импульсов ультракороткой длительности достигаются за счет значительного неоднородного колебательного уширения рабочих лазерных переходов [7]. Лазерные УФ источники $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ имеют ряд перспектив применения в системах дистанционного зондирования атмосферы на наличие загрязнения в воздухе (LIDAR) [A1], в медицине при борьбе с различными кожными заболеваниями, например, псориаз или витилиго, а также в микро- и нано-обработке материалов.

Но в то же время, фториды со структурой кольквириита обладают и серьезным недостатком, а именно низким коэффициентом распределения редкоземельных ионов (РЗИ). Известно, что, варьируя химический состав, а именно набор катионов кристаллической решетки, можно значительно улучшить оптическое качество легированного кристалла за счет увеличения изоморфной емкости твердого раствора, что является актуальным направлением исследования [8-10].

В рамках данной работы мы имеем дело с твердыми растворами замещения со структурой кольквириита $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$, в которых изменяется в широких пределах соотношение катионов Ca и Sr, занимающих одни и те же атомные позиции в кристаллической структуре. При этом кристаллическая фаза остаётся неизменной [11].

Цель работы

Целью настоящей работы является комплексное изучение закономерностей влияния катионного состава на формирование неэквивалентных примесных центров ионов Ce^{3+} в кристаллах гомологического ряда $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ с $x = 0 \dots 1$ и на их

спектрально-кинетические характеристики, а также выработка рекомендаций по кристаллохимическому управлению лазерными свойствами активных сред на их основе.

Задачи работы

1. Выращивание образцов кристаллов гомологического ряда $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ с $x = 0; 0,2; \dots 0,8; 1$, активированных ионами Ce^{3+} с концентрациями 0,1 ат.%, 0,5 ат.%, 1 ат.%), методом Бриджмена;
2. Исследование состава наиболее значимых типов примесных центров, формируемых примесными ионами трехвалентного церия, методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР);
3. Исследование оптического усиления и лазерных генерационных характеристик сред на основе кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ ($x=0; 0,2; \dots 0,8; 1$), с различными концентрациями Ce^{3+} .

Объекты исследования

Объектами исследования данной работы являются твердые растворы $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ с номинальной шихтовой концентрацией 0,1 ат.%, 1 ат.% по отношению к содержанию Ca/Sr, где $x=0; 0,2; \dots 0,8; 1$, кристаллы $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LiSr}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ с номинальной шихтовой концентрацией 0,5 ат.%, а также $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ с номинальной шихтовой концентрацией 1,2 ат.%.

Методы исследования

Выращивание исследуемых кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (LiSCAF) осуществлялось методом Бриджмена в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники имени С. А. Альтшулера Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета. Образцы характеризовались методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния образцов в диапазоне до 1500 см^{-1} . Измерение однородности показателя преломления осуществлялось с использованием интерферометра Жамена. Спектры ЭПР были зарегистрированы при температуре 10 К на спектрометре Bruker ESP300. Теплопроводность измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Исследования методами оптической спектроскопии включали в себя: исследования спектров люминесценции и их кинетик

затухания, а также спектров поглощения. Исследования элементного состава образцов осуществлялись масс-спектрометрией. Характеристики усиления света за счет вынужденных переходов квантовой системы ионов Ce^{3+} в исследуемых в настоящей работе кристаллах были исследованы с использованием метода «накачка-зондирование». Эксперименты по достижению лазерной генерации были проведены на резонаторе Фабри-Перо, для экспериментов с перестройкой длины волны в оптическую схему резонатора был добавлен диспергирующий элемент.

Научная новизна

1. Впервые зарегистрированы спектры люминесценции при низких температурах в серии монокристаллов твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и при использовании различных длин волн возбуждения. Установлено изменение центрального состава ионов Ce^{3+} в зависимости от соотношения содержания ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} в исследуемых образцах.
2. Впервые исследовано усиление света в серии твердых растворов замещения $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$. Установлено, что в монокристаллах твердых растворов замещения при низкой концентрации примеси Ce^{3+} наблюдается более высокий коэффициент усиления света в отличие от крайних составов ряда LiCaAlF_6 и LiSrAlF_6 . При этом, при увеличении концентрации Ce^{3+} наблюдается эффект наведенного поглощения за счет образования центров окраски.
3. Впервые достигнута лазерная генерация на кристаллах твердых растворов со структурой кольквириита, а именно на $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат.%).
4. Методом спектроскопии ЭПР был обнаружен новый структурно-неэквивалентный тип примесного центра ионов Ce^{3+} в кристаллах кольквириита LiCaAlF_6 .

Научная и практическая ценность

Основным результатом является информация о закономерностях образования различных типов центров ионов Ce^{3+} в кристаллических средах со структурой кольквириита $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ при изменении катионного состава, а именно изменении параметра x . Получена такая важная информация о материалах, как закономерности замещения катионов ионами Ce^{3+} , информация, об относительном количестве типов центров,

коэффициент распределения, коэффициент теплопроводности и его температурная зависимость.

За счет осуществления систематических экспериментов по выращиванию монокристаллов и многосторонней характеристике полученного материала удалось предложить условия и методику выращивания кристаллов с точки зрения эффективной лазерной генерации на ионах Ce^{3+} .

Результаты работы важны для разработки как пассивных, так и активных элементов устройств квантовой электроники и фотоники: оптических окон, лазерных затворов, а также активных сред для генераторов и усилителей света УФ диапазона, в том числе его ультракоротких импульсов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов, научных положений и выводов, представленных в настоящей диссертационной работе, достигнуты за счет комплексной характеристики объектов исследования совокупностью взаимно-дополняющих методов. В работе был использован многосторонний подход к экспериментальному определению характеристик объектов исследования. Так, методы оптической и ЭПР спектроскопии были использованы в совокупности, а результаты согласуются с известными из литературы данными. Также была выполнена экспериментальная проверка практических преимуществ исследуемых материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанная методика выращивания монокристаллов со структурой кольквириита, активированных ионами Ce^{3+} с уровнем допирования до 1,2 ат.%, обеспечивает их высокое оптическое качество, эффективность и фотоустойчивость как активных сред УФ-диапазона с перестройкой длины волны лазерного излучения от 281 нм до 312 нм с максимумом около 289 нм и дифференциальным КПД 47%.
2. Состав кристаллов $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6$ обеспечивает преимущественное формирование наиболее эффективного для получения лазерной генерации примесного центра ионов Ce^{3+} , при этом в ряду кристаллических твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ со структурой кольквириита коэффициент распределения неизоморфной примеси Ce^{3+} зависит от доли ионов Sr^{2+} x и принимает максимальное значение при $x = 0,5$.

3. При увеличении концентрации ионов Ce^{3+} в расплаве кристаллизация происходит таким образом, что концентрация примесных центров с локальной компенсацией заряда и имеющих локальную симметрию ниже тригональной увеличивается в большей степени, чем центров с тригональной симметрией. При этом именно первые обеспечивают лазерную генерацию.

Личный вклад автора

Основные результаты были получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Все операции по выращиванию кристаллов были выполнены автором. Лично были выполнены все эксперименты по оптической спектроскопии, а именно: зарегистрированы спектры поглощения, спектры люминесценции, кинетики люминесценции, проведены эксперименты по наблюдению усиления света и лазерной генерации.

Апробация работы

Основные результаты работы были апробированы на следующих российских и международных научных школах и конференциях: The International Conference devoted to the 80th anniversary of the discovery of Electron Paramagnetic Resonance (Казань 2024); Итоговая научно-образовательная конференция сотрудников Казанского федерального университета (Казань 2024); International Conference on Laser Optics (Санкт-Петербург 2024, 2022, 2020); XIV Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров – AMPL-2019 (Томск 2019); Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXIII Международная молодежная научная школа (Казань 2019); XVII Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных редкоземельными ионами и ионами переходных металлов — IFS2018 (Екатеринбург 2018); Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение; Программа и материалы 14-й международной научной конференции школы (Саранск 2015); Actual problems of magnetic resonance and its application: program lecture notes proceedings of the XVII International Youth Scientific School (Казань 2014); Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых - Материалы и технологии XXI века (Казань 2014); International Conference

Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications (Казань 2014).

Публикации. Научные результаты диссертации отражены в работах, опубликованных в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК РФ и изданиях, индексируемых базами Scopus и / или Web of Science, а именно 9 работ в научно-периодических изданиях (из них 3 – по результатам конференций), а также 5 тезисы докладов по результатам конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 80 наименований. Работа изложена на 117 страницах, содержит 54 рисунка и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность диссертационной работы, сформулированы основные задачи и цели, показаны объекты и методы их исследования, отмечены научная новизна и практическая ценность результатов, полученных в рамках проведённой работы.

В первой главе проведён анализ литературы, по результатам которого можно сделать выводы о двух матрицах LiCaAlF_6 (LiCAF) и LiSrAlF_6 (LiSAF) с добавлением ионов церия. С одной стороны, в LiSrAlF_6 коэффициент поглощения для ионов Ce^{3+} принимает более высокие значения, и разнообразие примесных центров выражено не так ярко, но с другой стороны для матрицы LiCaAlF_6 при относительно небольшом значении коэффициента поглощения на длине волны накачки характерны превосходящие LiSrAlF_6 характеристики лазерной генерации. Создание компактного источника лазерного излучения с перестройкой в ультрафиолетовом диапазоне и, следовательно, возможность сосредоточения большей части энергии лазерного излучения преимущественно только в одном типе примесных центров является непростой и очень актуальной задачей.

Во второй главе подробно изложена методика выращивания фторидных кристаллов гомологического ряда $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$. Также в этой главе описаны схемы и техника экспериментов. Все исследуемые кристаллы $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (LiSCAF) были выращены вертикальным методом Бриджмена в Казанском (Приволжском) федеральном университете в научно-

исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники имени С.А. Альтшулера [A2-A5].

В третьей главе описаны физические характеристики синтезированных твёрдых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ [A4, A6]. Представлены результаты исследований методами рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния, интерферометрии, а также исследование теплопроводности.

Общая картина распределения рефлексов и относительных интенсивностей в рентгеновской дифрактометрии соответствует известным из литературы данным [12] для серии LiCAF LiSAF. В образцах кристаллов твердых растворов LiSCAF дополнительные фазы обнаружены не были. Дифрактограммы были проиндексированы в соответствии с плоскостями hkl , что позволило рассчитать значения параметров решетки. Значения параметров решетки изменяются монотонно, что, в свою очередь, подтверждает получение гомологического ряда с одинаковой кристаллической структурой.

По результатам спектроскопии комбинационного рассеяния для образцов LiCAF и LiSAF спектры соответствовали известным из литературы данным и содержали 9 линий в диапазоне от 110 см^{-1} до 650 см^{-1} [13-15]. Наиболее интенсивной является линия, соответствующая моде колебания октаэдра AlF_6 с энергиями 565 см^{-1} для LiCAF и 562 см^{-1} для LiSAF. Все установленные монотонные изменения положений максимумов линий при переходе по гомологическому ряду твердых растворов свидетельствуют об образовании монокристаллов одинаковой структуры.

Результаты исследования теплопроводности показали, что при комнатной температуре величины теплопроводности составили $2,5\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ для LiSAF и $4,5\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ для LiCAF. Такую теплопроводность можно классифицировать, соответственно, как низкую и среднюю, при этом температурная зависимость теплопроводности в области $T=300\text{ К}$ ($\lambda(T) \sim T^{-1.2}$ для LiCAF и $\lambda(T) \sim T^{-0.9}$ для LiSAF) всё же является значительной. Зависимость для образца $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6$ не отличалась по характеру от крайних точек, но величина теплопроводности оказалась меньше ($1,9\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$).

В четвертой главе описываются результаты оптической спектроскопии, а именно, спектры поглощения, люминесценции, кинетики затухания люминесценции, а также представлены

результаты ЭПР экспериментов и масс-спектрометрии. Сделаны выводы о многоцентровости в кристаллах гомологического ряда, а также о перераспределении примесных центров в зависимости от соотношения $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, концентрации допируемой примеси Ce^{3+} . Показано влияние варьирования соотношения стронция и кальция в $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ на коэффициент распределения (отношение концентрации в кристалле к концентрации в расплаве) неизоморфной примеси ионов Ce^{3+} .

В результате анализа спектров поглощения (Рисунок 1а) для кристаллов твердых растворов, активированных ионами Ce^{3+} , показано, что наибольший коэффициент поглощения света имеет образец $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6$, далее по величине идет $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6$, и наименьший коэффициент поглощения света зарегистрирован для кристаллов LiCAF . Значительный градиент коэффициента поглощения вдоль були (Рисунок 1б) свидетельствует о низком коэффициенте распределения ионов церия в матрице LiCAF . Форма спектра люминесценции (Рисунок 1б) практически не менялась вдоль кристалла.

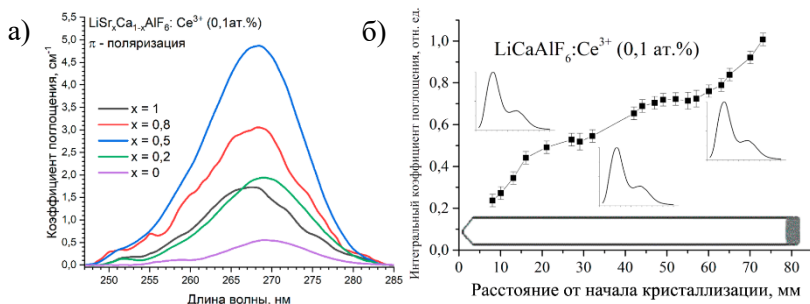


Рисунок 1 – а) Спектры поглощения $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (номинальная концентрация церия 0,1 ат.%) в π поляризации; б) Интегральный коэффициент поглощения $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%) в диапазоне 245 нм 285 нм в зависимости от линейной координаты кристаллизованной части. На врезках показаны формы спектров люминесценции, зарегистрированных в соответствующих областях були.

Было исследовано распределение отношения реальной концентрации ионов Ce^{3+} в кристаллах к концентрации в расплаве C_s/C_0 по результатам оптической спектроскопии (Рисунок 2) и исследования методом масс-спектрометрии в нескольких точках по

длине кристаллизованных частей LiCAF:Ce^{3+} (0,1 ат.% и 1.0 ат.%) [A7].

Представленные на рисунках 2 результаты аппроксимации показывают, что распределение Галливера-Пфанна [16] удовлетворительно описывает реальное распределение концентрации ионов Ce^{3+} в кристаллах LiCAF. Причем значение коэффициента распределения оказывается примерно одинаковым для концентраций в расплаве, различающихся на порядок, и соответствует результатам масс-спектрометрии [A7]. Коэффициент распределения ионов Ce^{3+} в кристаллах LiCAF, соответствует литературным данным [17], а результаты исследования уточняют известную информацию.

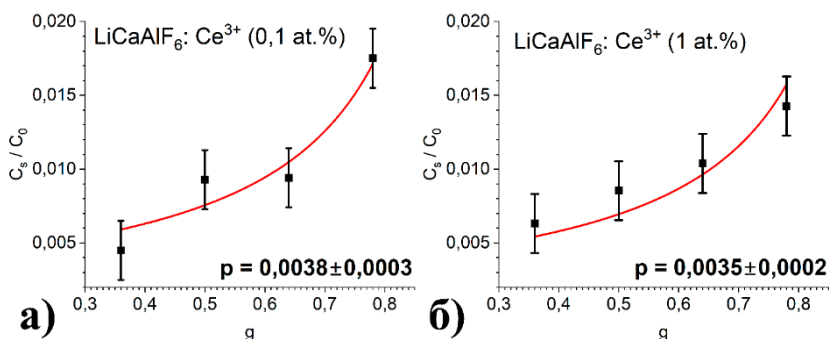


Рисунок 2. Отношения C_s/C_0 в кристаллах: а) LiCAF:Ce^{3+} (0,1 ат.%); б) LiCAF:Ce^{3+} (1,0 ат.%), полученные в зависимости от доли кристаллизованной части g по результатам оптической спектроскопии, а также результаты аппроксимации распределением Галливера Пфанна.

Были исследованы различные примесные центры ионов Ce^{3+} методом спектроскопии ЭПР. Исследование зависимостей спектров ЭПР от ориентации кристалла в магнитном поле (Рисунок 3) показало, что один из наблюдаемых центров имеет более высокую локальную симметрию, а остальные оказываются существенно чувствительными к анизотропии ориентационной зависимости образца, что согласуется с литературными данными [18].

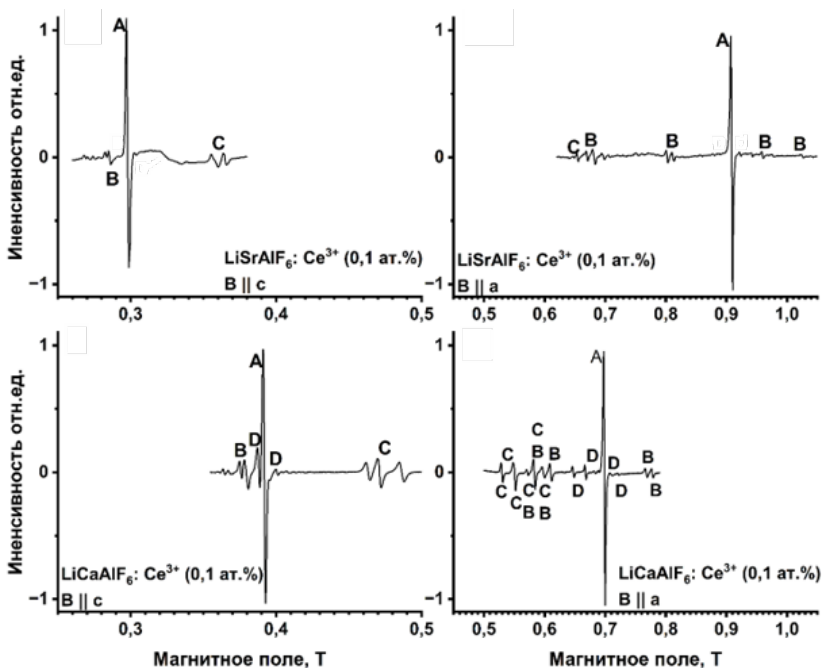


Рисунок 3 – Спектры ЭПР кристаллов, легированных ионами Ce^{3+} при уровне легирования 0,1 ат. % в расплаве уровней легирования, в магнитном поле $B \parallel a$; $T = 10 \text{ K}$.

Для идентификации центров в наблюдаемых нами спектрах была исследована их ориентационная зависимость при вращении магнитного поля в плоскостях (ac) и (aa) кристаллов (Рисунок 4а). Центр типа А, g тензор которого имеет одноосную симметрию с осью, совпадающей с кристаллографической осью с матрицы LiCAF , связан с ионами Ce^{3+} , замещающими ионы Ca^{2+} в структуре LiCAF , с нелокальной компенсацией заряда. Для центров, обуславливающих группы линий В и С, g -тензор имеет орторомбическую симметрию. Наиболее вероятно, эти группы линий можно отнести к примесным центрам ионов Ce^{3+} , симметрия которых понижена за счет близлежащих вакансий в позициях ионов Li^+ на разных расстояниях от иона Ce^{3+} [19]. Центр типа D, скорее всего, связан с компенсацией заряда посредством некоторого дефекта решетки, локализованного не ближе второй координационной сферы вокруг примесного иона Ce^{3+} , замещающего позицию Ca^{2+} .

Для кристалла LiSAF:Ce, наблюдается большой набор линий ЭПР, свидетельствующий о формировании нескольких типов примесных центров. Как и в кристалле LiCAF, выявлен центр одноосной симметрии с осью, сонаправленной с осью с кристалла. Этот центр, очевидно, образован ионом Ce^{3+} в позиции иона Sr^{2+} , компенсация избыточного положительного заряда которого нелокальная. Другие типы центров формируются с локальной компенсацией заряда, осуществляемой, вероятно, вакансиями в позициях ионов Li^+ на разном удалении от иона Ce^{3+} .

Для кристаллов твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ при данных условиях эксперимента спектр примесных ионов Ce^{3+} представляет собой широкую, едва угадывающуюся полосу в диапазоне магнитных полей 0,7...1,0 Т (Рисунок 4б).

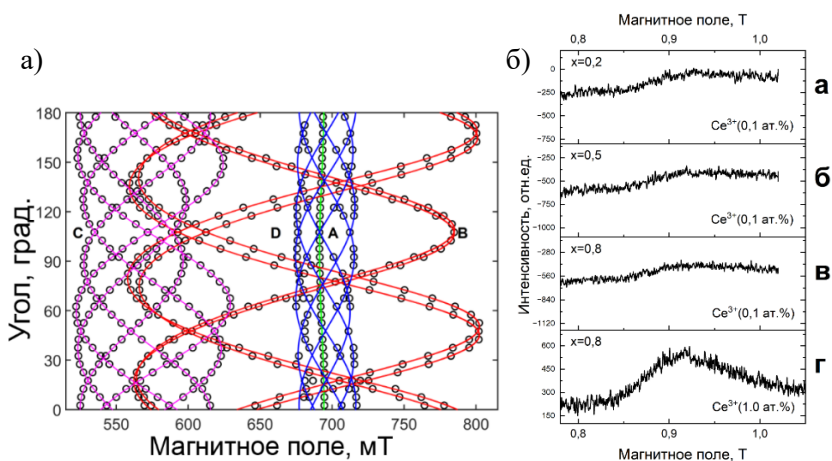


Рисунок 4 – а) Угловая зависимость резонансных полей наблюдаемых линий ЭПР при вращении магнитного поля в (aa)-плоскости кристалла $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%). Символами представлены данные эксперимента, линиями – результаты аппроксимации; б) Спектры ЭПР кристаллов ряда $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ для катионных композиций с $x=0,2$ (а), $x=0,5$ (б), $x=0,8$ (в) с концентрацией ионов Ce^{3+} в расплаве 0,1 ат.%, и для $x=0,8$ и концентрации Ce^{3+} 1,0 ат.%. Спектры измерены с В||а при температуре 10 К.

Также, была оценена относительная концентрация центров Ce^{3+} разной структуры в LiCAF для концентраций ионов Ce^{3+} в расплаве 0.1 ат.% и 1.0 ат.%. Результаты приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что с ростом содержания ионов Ce^{3+} в расплаве

увеличивается вероятность образования низкосимметричных примесных центров типа В по отношению к центрам типа А высокой одноосной симметрии [А8-А10].

Таблица 1. Оценка относительной концентрации структурно неэквивалентных примесных центров Ce^{3+} в кристаллах LiCAF на основе результатов спектроскопии ЭПР.

Тип центра	Относительная концентрация ионов Ce^{3+}	
	$C_{\text{Ce}} = 0,1 \text{ ат, \%}$	$C_{\text{Ce}} = 1 \text{ ат, \%}$
А	$1,00 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$
В	$0,20 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$
С	$0,20 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$
Д	$0,03 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$

В спектрах люминесценции при понижении температуры в отличие от комнатной температуры для твёрдых растворов LiSCAF происходит изменение формы спектра люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения. Более коротковолновое излучение ведет к свечению преимущественно высокосимметричных центров, при возбуждении на 266 нм интенсивности полос распределены в пользу одного из трех типов примесных центров ионов Ce^{3+} более низкой симметрии, для более длинноволнового возбуждения интенсивности перераспределяются в пользу более низкосимметричных центров. Наиболее важное изменение происходит при увеличении концентрации ионов Ce^{3+} в LiCAF, а именно наблюдается увеличение интенсивности люминесценции центра с полосами, смещенными в сторону больших длин волн, в область 290-320 нм, для всех длин волн возбуждения (Рисунок 5) [А11-А13].

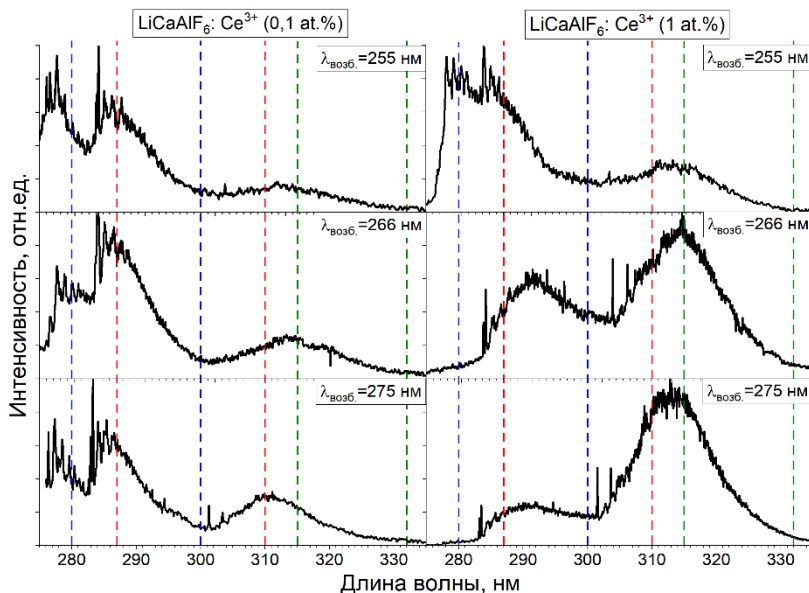


Рисунок 5 – Спектры люминесценции $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%) и Ce^{3+} (1,0 ат.%), записанные при температурах 5 К. Для сравнения пунктирными линиями указаны положения пиков примесных центров ионов Ce^{3+} в LiCaF , найденные в литературе [20]: тип I - λ_{max} : 280 нм и 300 нм (синий цвет), тип II - λ_{max} : 287 нм и 310 нм (красный цвет), Тип III - λ_{max} : 315 нм и 332 нм (зеленый цвет).

Благодаря обнаружению бесфононных линий в низкотемпературных спектрах, мы видим, что в спектрах люминесценции в $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ имеются переходы для по крайней мере двух типов центров. При этом, при переходе от LiCaF к LiSAF энергия перехода монотонно уменьшается (Рисунок 6а), что может быть связано с уменьшением локального кристаллического поля при увеличении параметра решетки образцов.

При понижении температуры в гомологическом ряду LiSCAF наблюдается изменение формы спектров люминесценции, что может говорить о сильном взаимодействии между структурно-неэквивалентными примесными центрами Ce^{3+} . Это должно проявляться в характеристиках затухания люминесценции. Времена затухания люминесценции представлены на рисунке 6б.

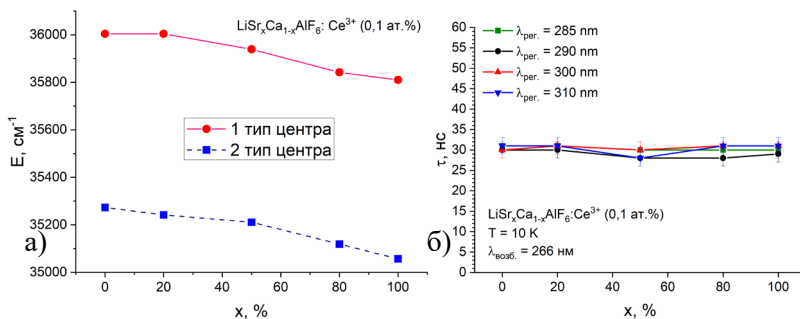


Рисунок 6 – а) Энергия бесфононных переходов в зависимости от соотношения $\text{Ca}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$ в кристаллах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат. %); б) Зависимость времени жизни люминесценции церия от соотношения $\text{Ca}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$.

Важным является то, что при уменьшении температуры времена жизни люминесценции ионов церия в кристаллах серии LiSCAF практически не различаются (Рисунок 6б). Таким образом, по-видимому, вероятности переходов также являются одинаковыми, а, следовательно, сечения поглощения тоже одинаковые.

По данным из литературы и данным спектров поглощения из экспериментов текущей работы, приведенных на рисунке 1а (соответствует $g = 0,5$), было определено отношение C_s/C_0 для серии твердых растворов LiSCAF: Ce^{3+} с концентрацией ионов Ce^{3+} 0,1 ат. % (Таблица 2).

Таблица 2. Отношение C_s/C_0 в твердых растворах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$, оцененные по данным оптической спектроскопии.

x	C_s/C_0 (0,1 ат. %)
0	0,010
0,2	0,021
0,5	0,055
0,8	0,037
1	0,022

Из таблицы 2 видно, что отношение C_s/C_0 , (можно провести соответствие коэффициенту распределения по методу начальной точки) для образца LiSCAF: Ce^{3+} с составом $\text{Ca}/\text{Sr} = 50/50$ ($x = 0,5$)

значительно превосходит величину для остальных твердых растворов.

В пятой главе представлены результаты исследования усиления света и характеристик лазерной генерации в выращенных кристаллах. Усиление света в диапазоне длин волн люминесценции ионов Ce^{3+} (длина волны 287 нм) для монокристаллов твердых растворов серии $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ было зарегистрировано для образцов, активированных ионами Ce^{3+} с концентрацией 0,1 ат. % (Рисунок 7).

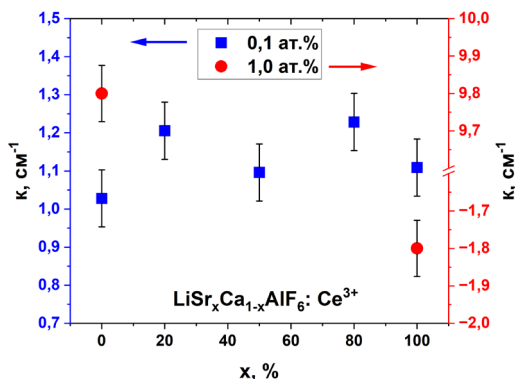


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента усиления на длине волны 287 нм от содержания $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ в кристаллах для концентрации церия: 0,1 ат. % (синий); 1 ат. % (красный).

Для образцов кристаллов крайних составов ряда LiCAF и LiSAF значения коэффициента усиления света оказались меньше, чем для образцов кристаллов твердых растворов. Результатом экспериментов для образцов монокристаллов твердых растворов LiSCAF и крайнего состава матрицы LiSAF с высокой концентрацией Ce^{3+} (1,0 ат. %) было появление эффекта наведенного поглощения. По всей видимости, это связано с процессами образования центров окраски, характерными для активных сред УФ диапазона [21]. Для кристалла LiCAF: Ce^{3+} (1 ат. %), напротив, коэффициент усиления составил примерно 10 см⁻¹.

Впервые была достигнута лазерная генерация на кристалле твердого раствора $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат. %) (Рисунок 8а), также была получена лазерная генерация на кристалле твердого раствора $\text{LiSr}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат. %) (Рисунок 8б). Для всех образцов твердых растворов лазерная генерация была получена на

длине волны 289 нм, что соответствует второму типу центра Ce^{3+} [A14].

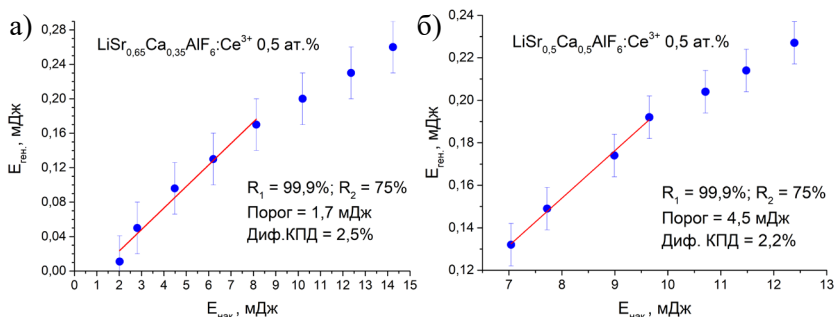


Рисунок 8 – Зависимость выходной энергии лазерной генерации от энергии накачки в кристаллах твердых растворов: а) $\text{LiSr}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат.%); б) $\text{LiSr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат.%).

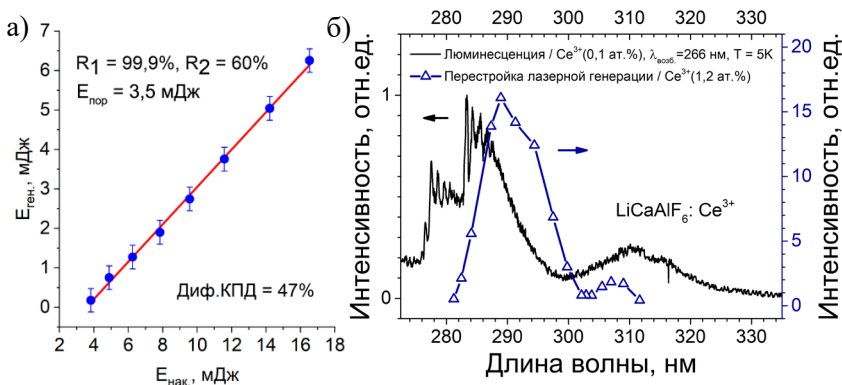


Рисунок 9 – Характеристики лазерной генерации на кристалле $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ (1,2 ат.%): а) зависимость энергии генерации от энергии накачки; б) Перестройка длины волны лазерной генерации (треугольники), люминесценция при температуре 5 К на длине волны возбуждения 266 нм.

Для кристалла LiCAF , активированного ионами Ce^{3+} с номинальной концентрацией 1,2 ат.%, максимальное значение интенсивности выходного лазерного излучения было зарегистрировано на длине волны 289 нм. (Рисунок 9а) Порог возникновения лазерной генерации составил 3,5 мДж, дифференциальный КПД лазерной генерации составил $47\% \pm 1\%$ [A2, A5]. Диапазон длин волн, в котором удалось осуществить перестройку длины волны (Рисунок 9б) составил от

281 нм до 312 нм при энергии накачки, в 5 раз превышавшей пороговое значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы методом Бриджмена была выращена серия образцов твердых растворов со структурой кольквириита $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ с высокой концентрацией Ce^{3+} 1 ат.% и с низкой 0,1 ат.%, также для получения лазерной генерации были выращены LiCAF с концентрацией церия 1,2 ат.% и $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ с концентрацией церия 0,5 ат.%.

Проведена характеристика полученных материалов. Методом рентгеновской дифрактометрии показано, что все образцы являлись однофазными со структурой кольквириита, а параметры решетки изменялись монотонно при изменении соотношения содержания ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} . Структура спектров комбинационного рассеяния всей серии в диапазоне частот до 1500 см^{-1} соответствует известной из литературы для LiCAF и LiSAF . Спектры содержат 11 линий в диапазоне от 100 см^{-1} до 600 см^{-1} , при этом частоты мод колебаний Li-F, Ca-F, Sr-F, Al-F монотонно изменяются от матрицы LiCAF к матрице LiSAF .

Исследования методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса выявили образование нескольких структурно-неэквивалентных примесных центров ионов Ce^{3+} в кристаллах кольквириитов, как для высокой, так и низкой степени легирования. При увеличении содержания ионов Ce^{3+} в расплаве концентрация формируемых в кристалле примесных центров более низкой симметрии увеличивается в большей степени, чем концентрация центров более высокой симметрии.

Исследования теплопроводности образцов серии LiSCAF показали, что величины теплопроводности кристаллов твердых растворов значительно меньше по сравнению с крайними представителями ряда LiSAF и LiCAF .

В настоящей работе предложены рекомендации по кристаллохимическому управлению лазерными свойствами активных сред на основе гомологического ряда твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$. Показано, что варьирование соотношения Ca/Sr в кристаллической матрице позволяет целенаправленно увеличивать коэффициент распределения (отношение реальной концентрации к концентрации в расплаве) неизоморфной примеси

Ce^{3+} , что приводит к снижению дефектности кристаллической решетки и уменьшению неактивных оптических потерь, а также способствует преимущественному формированию примесных центров, обеспечивающих лазерную генерацию. Так, для кристалла твердого раствора $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ коэффициент распределения ионов церия значительно превосходит значения для кристаллов LiCAF и является максимальным для исследованной серии твердых растворов.

Кристаллы твердых растворов при низкой концентрации примеси ионов Ce^{3+} характеризуются более высоким значением коэффициента усиления. При этом при увеличении концентрации ионов Ce^{3+} в кристаллах LiSAF и твердых растворах LiSCAF наблюдаются фотоиндуцированные динамические процессы, результирующиеся в эффекте наведенного поглощения за счет образования центров окраски.

Впервые достигнута лазерная генерация на кристалле твердого раствора $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат.%). Получена лазерная генерация на кристалле твердого раствора $\text{LiSr}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат.%).

Кроме того, установлено, что для кристаллов $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ достижение оптимального уровня лазерных характеристик определяется совокупностью параметров технологического процесса роста, включая подбор состава шихты с учетом избытка летучих компонентов, обеспечивающего сохранение стехиометрии расплава, обоснованный выбор режимов кристаллизации, влияющих на устойчивость фронта роста и уровень дефектообразования, а также проведение термической обработки кристаллов после роста, направленной на уменьшение внутренних напряжений и снижение концентрации структурных дефектов и центров окраски. Реализация описанных рекомендаций позволила вырастить высококонцентрированный кристалл $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ (1,2 ат.%) с высоким оптическим качеством, из которого в результате была получена активная среда УФ диапазона спектра с высоким дифференциальным КПД лазерной генерации 47%, максимальным известным на данный момент значением для этой активной среды.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee H. W. H., Payne S. A., Chase L. L. Excited-state absorption of Cr^{3+} in LiCaAlF_6 : Effects of asymmetric distortions and

- intensity selection rules // *Physical Review B*. – 1989. – Т. 39. – № 13. – С. 8907–8914.
2. Dubinskii M. A. et al. Ce^{3+} -doped colquiriite: A new concept of all-solid-state tunable ultraviolet laser // *Journal of Modern Optics*. – 1993. – Т. 40. – № 1. – С. 1–5.
 3. Watanabe K. et al. Portable neutron detector using Ce: LiCaAlF_6 scintillator // *Sensors and Materials*. – 2015. – Т. 27. – С. 269–275.
 4. Le T. et al. Low-threshold ultraviolet solid-state laser based on a Ce^{3+} : LiCaAlF_6 crystal resonator // *Optics Letters*. – 2012. – Т. 37. – № 23. – С. 4961–4963.
 5. Iwanowska J. et al. Thermal neutron detection with Ce^{3+} doped LiCaAlF_6 single crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2011. – Т. 652. – № 1. – С. 319–322.
 6. Alderighi D. et al. High efficiency UV solid state lasers based on Ce: LiCaAlF_6 crystals // *Applied Physics B*. – 2006. – Т. 83. – № 1. – С. 51–54.
 7. Sarukura N. et al. Ultraviolet short pulses from an all-solid-state Ce: LiCAF master-oscillator–power-amplifier system // *Optics Letters*. – 1997. – Т. 22. – № 13. – С. 994–996.
 8. Куркин И. Н., Седов Л. Л., Ягудин Ш. И. Исследование монокристаллов LiCaAlF_6 с примесью редкоземельных ионов методом ЭПР // *Физика твердого тела*. – 1991. – Т. 33. – № 9. – С. 2779–2780.
 9. Nizamutdinov A. S. et al. Optical and gain properties of series of crystals $\text{LiF-YF}_3\text{-LuF}_3$ doped with Ce^{3+} and Yb^{3+} ions // *Journal of Luminescence*. – 2007. – Т. 127. – № 1. – С. 71–75.
 10. Низамутдинов А. С. и др. О коэффициенте распределения ионов Ce^{3+} в кристаллах твердых растворов состава $\text{LiF-LuF}_3\text{-YF}_3$ // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2010. – Т. 91. – № 1. – С. 23–25.
 11. Арзамасов Б. Н. и др. *Материаловедение. Учебник для высших технических учебных заведений*. – 1986.
 12. Viebahn W. Untersuchungen an quaternären Fluoriden $\text{LiMe}_{II}\text{Me}_{III}\text{F}_6$ Die Struktur von LiCaAlF_6 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1971. – Т. 386. – № 3. – С. 335–339.

13. Daniel P., Gesland J. Y., Rousseau M. Raman scattering study of a new laser crystal: LiCaAlF₆ // Journal of Raman Spectroscopy. – 1992. – Т. 23. – № 4. – С. 197–200.
14. Kontos A. G. et al. Spectroscopic study of Ce- and Cr-doped LiSrAlF₆ crystals // Journal of Applied Physics. – 2003. – Т. 93. – № 5. – С. 2797–2803.
15. Hasty C. E. Raman and Brillouin scattering in LiCAF and LiSAF crystals: дис. – Oklahoma State University, 1993.
16. Pfann W. G. Principles of Zone-Melting // JOM. – 1952. – Т. 4. – С. 747–753.
17. Castillo V. K., Quarles G. J. Progress in the crystal growth of Ce:colquiriites // Journal of Crystal Growth. – 1997. – Т. 174. – № 1–4. – С. 337–341.
18. Klimm D., Uecker R., Reiche P. Melting behavior and growth of colquiriite laser crystals // Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography. – 2005. – Т. 40. – № 4–5. – С. 352–358.
19. Yamaga M. et al. The magnetic and optical properties of Ce³⁺ in LiCaAlF₆ // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Т. 10. – С. 3223–3237.
20. Semashko V. V. et al. Investigation of multisite activation in LiCaAlF₆:Ce³⁺ crystals using stimulated quenching of luminescence // Laser Physics. – 1995. – Т. 5. – № 1. – С. 69–72.
21. Семашко В. В. Проблемы поиска новых твердотельных активных сред ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов спектра: роль фотодинамических процессов // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 8. – С. 1450–1454.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации, в журналах, рекомендованных ВАК:

- A1. Nizamutdinov A. S., Yarullin L. R., Zuev M. S., Rakhimov N. F., Shavelev A. A., Semashko V. V. Prototype of laser gas analyzer of differential absorption technique for track measurements in urban conditions on the basis of Ce:LiCaAlF₆ laser // Proceedings of SPIE. — 2019. — Т. 11322. — С. 326-330.
- A2. Shavelev A. A. et al. Single crystals with advanced laser properties LiCaAlF₆:Ce³⁺ grown by Bridgman technique // Journal of Crystal Growth. — 2018. — Т. 485. — С. 73-77.
- A3. Falin M. L., Latypov V. A., Leushin A. M., Safiullin G. M., Shakirov A. A., Shavelev A. A. EPR and optical spectroscopy of

- Yb³⁺ ions in LiCaAlF₆ single crystals // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — T. 812. — C. 152147.
- A4. **Shavelev A. A.** et al. Growth of solid solutions with colquiriite structure LiCa_{0.2}Sr_{0.8}AlF₆:Ce³⁺ // Journal of Physics: Conference Series. — 2014. — T. 560, № 1. — C. 012001.
- A5. **Shavelev A. A.** et al. Growth, spectroscopic and laser properties of heavily doped LiCaAlF₆:Ce³⁺ // 2018 International Conference Laser Optics (ICLO). — 2018. — C. 51.
- A6. **Shavelev A. A.** et al. Characterization of perspective active medium based on mixed crystals Ce³⁺:LiCa_xSr_{1-x}AlF₆ // 2020 International Conference Laser Optics (ICLO). — 2020. — C. 1.
- A7. **Shavelev A. A.** et al. Distribution of Ce³⁺ ions in mixed crystals of the homologous series LiSr_xCa_{1-x}AlF₆ // Journal of Crystal Growth. — 2026. — T. 679. — C. 128484.
- A8. **Shavelev A. A.** et al. Distribution of Ce³⁺ impurity centers in highly doped LiCaAlF₆ crystals // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2024. — T. 88, № Suppl. 4. — C. S600-S608.
- A9. **Shavelev A. A.** et al. Spectroscopy investigation of highly doped LiCaAlF₆:Ce³⁺ crystals // 2024 International Conference Laser Optics (ICLO). — 2024. — C. 51.
- A10. **Шавельев А. А.** и др. Распределение примесных центров Ce³⁺ в высоколегированных кристаллах LiCaAlF₆ // Итоговая научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава Института физики Казанского федерального университета: сборник избранных тезисов. — Казань, 2024. — С. 63.
- A11. **Shavelev A. A.** et al. Investigation of Ce³⁺ impurity centers in UV active media Ce:LiCaAlF₆ and Ce:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ // Physics of the Solid State. — 2019. — T. 61. — C. 742-746.
- A12. Nizamutdinov A. S., **Shavelev A. A.**, Marisov M. A., Semashko V. V. Spectroscopic properties of UV active medium Ce³⁺:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ // Optical Materials. — 2016. — T. 52. — C. 157-162.
- A13. **Shavelev A. A.** et al. Spectroscopic properties of UV active media Ce³⁺:LiCa_{1-x}Sr_xAlF₆ // 2016 International Conference Laser Optics (LO). — 2016. — C. R1-53.
- A14. **Shavelev A. A.** et al. Optical amplification and laser generation in LiCa_{1-x}Sr_xAlF₆ solid solutions doped with Ce³⁺ ions // Proceedings of SPIE. — 2019. — T. 11322. — C. 42-48.
