

**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

На правах рукописи

Шавельев Алексей Андреевич

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА НА КОЭФФИЦИЕНТ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИМЕСНЫХ
ЦЕНТРОВ Ce^{3+} В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $LiSr_xCa_{1-x}AlF_6$**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. наук, доцент
Низамутдинов Алексей Сергеевич

Казань – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1. Свойства кристаллов LiCaAlF_6 и LiSrAlF_6	15
1.2. Способы получения фторидных кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$	18
1.3. Лазерные и спектроскопические свойства кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	22
ГЛАВА 2. РОСТ ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	35
2.1. Метод выращивания монокристаллов ряда $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	35
2.2. Используемая техника и схемы экспериментов	50
ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	60
3.1. Дифрактометрия.....	60
3.2. Дополнительная термообработка выращенных кристаллов	63
3.3. Исследование однородности показателя преломления.....	64
3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в кристаллах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	66
3.5. Теплопроводность кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$	70
ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	72
4.1. Спектроскопия поглощения света кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$.	72
4.2. Спектроскопия ЭПР примесных центров ионов Ce^{3+} в кристаллах твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$	80
4.3. Люминесценция кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	89
4.4. Кинетики затухания люминесценции кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	95
ГЛАВА 5. УСИЛЕНИЕ СВЕТА И ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ НА КРИСТАЛЛАХ $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	99
5.1. Усиление света на кристаллах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	99
5.2. Лазерная генерация на кристаллах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$	101

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее проработанности

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]. Нелегированные матрицы могут быть использованы как пассивные материалы фотоники в виде подложек для светодиодов или в качестве оптических окон. По сравнению с оксидными соединениями, фториды имеют ряд преимуществ, а именно, запрещенная зона является более широкой, а также плавление осуществляется при меньшей температуре. Фононы фторидных матриц характеризуются более низкими энергиями, что обуславливает уменьшение вероятности безызлучательных переходов и увеличение квантового выхода люминесценции. При допировании редкоземельными ионами и ионами Cr^{3+} эти матрицы могут быть эффективными активными средами для лазерной генерации с перестройкой длины волны за счет значительного неоднородного колебательного уширения спектров на рабочих лазерных переходах [6-8]. При этом фторидные кристаллы являются устойчивыми к радиационному повреждению [9].

На сегодняшний день важными направлениями развития лазерных технологий являются переход в более коротковолновую область спектра, а также использование лазерных импульсов меньшей длительности. Особое место занимают лазерные источники, например $\text{LiCaAlF}_6: \text{Ce}^{3+}$, излучающие в ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Они имеют ряд перспектив применения в системах дистанционного зондирования атмосферы на наличие загрязнения в воздухе (LIDAR), в медицине при борьбе с различными кожными заболеваниями, например, псориаз или витилиго, а также в микро- и нано-обработке материалов. Разработка надежных и в то же время недорогих оптических квантовых генераторов ультрафиолетового (УФ) диапазона создает условия для развития технологий и промышленности.

В целом, на активированных ионами церия кристаллах кольквириита достигают практически значимых характеристик лазерной генерации и конструируют перспективные приборы [10]. Именно уникальные физические характеристики матрицы кольквириитов, такие как широкий диапазон прозрачности и низкая энергия фононов, позволяют получить уникальную активную среду при легировании ионами церия. Например, активная среда $\text{LiCaAlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ демонстрирует генерацию в УФ области [2, 11], а широкая полоса усиления позволяет генерировать фемтосекундные импульсы [9]. Но в то же время, фториды со структурой кольквириита обладают и серьезным недостатком, а именно низким коэффициентом распределения редкоземельных ионов (РЗИ), что приводит к низкой концентрации примеси в кристалле, либо к появлению большого количества дефектов при попытках значительно увеличить концентрацию легирующей примеси в образце. Но 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 [12-14].

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 [15].

Эксперимент по увеличению изоморфной емкости, путем добавления катионов с близкими значениями радиусов по отношению к основным катионам матрицы, ранее уже был проведен в Казанском государственном университете на примере матрицы $\text{LiLu}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{F}_4: \text{Ce}^{3+}$, и переход к смешанному составу продемонстрировал значительное улучшение коэффициента распределения РЗИ в кристаллах [16]. В настоящей работе была исследована возможность создания материалов с заданными характеристиками на основе кольквириита за счет такого подхода.

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.%.

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.

Основные задачи

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+} .

Научная новизна исследования

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 .

Теоретическая и практическая значимость работы

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.

Методология и методы исследования

В работе были использованы следующие методы:

1. Вертикальный метод Бриджмена роста монокристаллов;
2. Рентгеновская дифрактометрия;
3. Интерферометрия;
4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света;
5. Исследование теплопроводности методом измерения стационарного теплового потока с прямым контролем;
6. Оптическая спектроскопия;
7. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
8. Электронный парамагнитный резонанс;
9. Исследование усиления света методом накачка-зондирование;
10. Лазерная спектроскопия.

Достоверность полученных результатов

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.

Апробация результатов

Результаты работы обсуждались на международных и всероссийских конференциях:

1. The International Conference devoted to the 80th anniversary of the discovery of Electron Paramagnetic Resonance (Казань 2024);
2. Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского федерального университета (Казань 2024);
3. International Conference Laser Optics (Санкт-Петербург 2024);
4. International Conference Laser Optics (Санкт-Петербург 2022);
5. International Conference Laser Optics (Санкт-Петербург 2020);

6. XIV Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров – AMPL-2019 (Томск 2019);
7. Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXIII Международная молодежная научная школа (Казань 2019);
8. XVII Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных редкоземельными ионами и ионами переходных металлов — IFS2018 (Екатеринбург 2018);
9. Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского федерального университета (Казань 2018);
10. Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Программа и материалы 14 международной научной конференции школы (Саранск 2015);
11. Actual problems of magnetic resonance and its application: program lecture notes proceedings of the XVII International Youth Scientific School (Казань 2014);
12. Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых - Материалы и технологии XXI века (Казань 2014);
13. International Conference Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications (Казань 2014).

Часть результатов данной работы были получены в рамках выполнения научного гранта соискателя РФФИ 18-32-00936 мол_а (с 01.04.2018 по 31.12.2019). Итоговый отчет имел положительные отзывы.

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.

1. **Shavelev A. A.**, Minnebaev T. M., Zubareva A. M., Shakirov A. A., Kiiamov A. G., Sidorov I. D., Korableva S. L., Semashko V. V., Minnebaev K. R., Gareev B. I., Nizamutdinov A. S. Distribution of Ce^{3+} ions in mixed crystals of the homologous series $LiSr_xCa_{1-x}AlF_6$ // Journal of Crystal Growth. — 2026. — T. 679. — C. 128484.
2. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Shakirov A. A., Korableva S. L., Zverev D. G., Rodionov A. A., Lukinova E. V., Semashko V. V. Distribution of Ce^{3+} impurity centers in highly doped $LiCaAlF_6$ crystals // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2024. — T. 88, № Suppl. 4. — C. S600-S608.
3. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Semashko V. V., Korableva S. L., Marisov M. A., Lukinova E. V., Rakhimov N. F., Morozov O. A., Madirov E. I., Shakirov A. A. Investigation of Ce^{3+} impurity centers in UV active media $Ce:LiCaAlF_6$ and $Ce:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF_6$ // Physics of the Solid State. — 2019. — T. 61. — C. 742-746.
4. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Marisov M. A., Farukhshin I. I., Morozov O. A., Rakhimov N. F., Lukinova E. V., Korableva S. L., Semashko V. V. Single crystals with advanced laser properties $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$ grown by Bridgman technique // Journal of Crystal Growth. — 2018. — T. 485. — C. 73-77.
5. Nizamutdinov A. S., **Shavelev A. A.**, Marisov M. A., Semashko V. V. Spectroscopic properties of UV active medium $Ce^{3+}:LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF_6$ // Optical Materials. — 2016. — T. 52. — C. 157-162.
6. Falin M. L., Latypov V. A., Leushin A. M., Safiullin G. M., Shakirov A. A., **Shavelev A. A.** EPR and optical spectroscopy of Yb^{3+} ions in $LiCaAlF_6$ single crystals // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — T. 812. — C. 152147.
7. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Madirov E. I., Rakhimov N. F., Shakirov A. A., Semashko V. V. Optical amplification and laser generation in $LiCa_{1-x}Sr_xAlF_6$ solid solutions doped with Ce^{3+} ions // Proceedings of SPIE. — 2019. — T. 11322. — C. 42-48.
8. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Semashko V. V., Marisov M. A. Growth of solid solutions with colquiriite structure $LiCa_{0.2}Sr_{0.8}AlF_6:Ce^{3+}$ // Journal of Physics: Conference Series. — 2014. — T. 560, № 1. — C. 012001.

9. 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.
10. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Shakirov A. A., Sidorov I. D., Korableva S. L., Zverev D. G., Rodionov A. A., Lukinova E. V., Semashko V. V. Spectroscopy investigation of highly doped LiCaAlF₆:Ce³⁺ crystals // 2024 International Conference Laser Optics (ICLO). — 2024. — С. 51.
11. **Шавельев А. А.**, Низамутдинов А. С., Шакиров А. А., Кораблева С. Л., Зверев Д. Г., Лукинова Е. В., Семашко В. В. 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.
12. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Shakirov A. A., Marisov M. A., Madirov E. I., Lukinova E. V., Rakhimov N. F., Popov P. A., Semashko V. V. Characterization of perspective active medium based on mixed crystals Ce³⁺:LiCa_xSr_{1-x}AlF₆ // 2020 International Conference Laser Optics (ICLO). — 2020. — С. 1.
13. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Marisov M. A., Farukhshin I. I., Farukhshin O. A., Rakhimov N. F., Lukinova E. V., Korableva S. L., Semashko V. V., Shakirov A. A. Growth, spectroscopic and laser properties of heavily doped LiCaAlF₆:Ce³⁺ // 2018 International Conference Laser Optics (ICLO). — 2018. — С. 51.
14. **Shavelev A. A.**, Nizamutdinov A. S., Semashko V. V., Marisov M. A. Spectroscopic properties of UV active media Ce³⁺:LiCa_{1-x}Sr_xAlF₆ // 2016 International Conference Laser Optics (LO). — 2016. — С. R1-53.

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.

Благодарность

Автор диссертации хочет выразить благодарность соисполнителям. Эксперименты по теплопроводности были выполнены на установке, разработанной и созданной Поповым П. А., физико-математический факультет БГУ имени академика И. Г. Петровского, г. Брянск. Спектры ЭПР были зарегистрированы Орлинским С. Б., Зверевым Д. Г. и Родионовым А. А., лаборатория магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Института физики КФУ, г. Казань. Спектры комбинационного рассеяния были зарегистрированы Харинцевым С. С., кафедра оптики и нанофотоники Института физики КФУ, г. Казань. Эксперименты масс-спектрометрии были выполнены в Институте геологии и нефтегазовых технологий КФУ Гареевым Б. И. и Миннебаевым К. Р. Методика проведения отжига кристаллов в тепловом узле с нагревателем, имеющим равномерное распределение температуры по всей высоте, была разработана совместно с Морозовым О. А. и Наумовым А. К., лаборатория магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Института физики КФУ, г. Казань. Данные XRD были зарегистрированы Киямовым А. Г., Институт физики КФУ, г. Казань. Вопросы, касаемые выращивания фторидных соединений обсуждались совместно с Кораблевой С. Л., лаборатория магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Института физики КФУ, г. Казань и Рейтеровым В. М., г. Санкт-Петербург. Подготовка экспериментов по росту кристаллов и оказание помощи в их проведении осуществляли Марисов М. А., г. Казань, Шакиров А. А.,

лаборатория магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Института физики КФУ, г. Казань. Также Шакиров А. А. участвовал в экспериментах по оптической спектроскопии. Регулярные консультации на протяжении всей работы и постоянное обсуждение результатов, полученных в процессе изучения объектов исследования, проводились совместно с В. В. Семашко, лаборатория магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники Института физики КФУ, г. Казань.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Свойства кристаллов LiCaAlF_6 и LiSrAlF_6

Кристаллы со структурой кольквириита LiCaAlF_6 (LiCAF) и LiSrAlF_6 (LiSAF) обладают большой шириной запрещенной зоны: 12,23эВ и 11,79 эВ соответственно [17] и именно по этой причине данный кристалл является крайне привлекательным с точки зрения получения лазерного излучения УФ и вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) диапазона на межконфигурационных переходах РЗИ, например, Ce^{3+} [2, 18]. Кристаллы LiCAF и LiSAF принадлежат гомологическому ряду $\text{LiMe}^{2+}\text{AlF}_6$ (где $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}$) и кристаллизуются в тригональной сингонии, с пространственной группой $R\bar{3}1c$ (D^2_{3d}) содержащей две формульные единицы в элементарной ячейке [19, 20]. Кристаллическая структура данных соединений показана на рисунке 1. Из литературы известны следующие значения для параметров кристаллической решетки: LiCAF - $a=5,008\text{Å}$, $c=9,643\text{Å}$, LiSAF - $a=5,085\text{Å}$, $c=10,217\text{Å}$ [21].

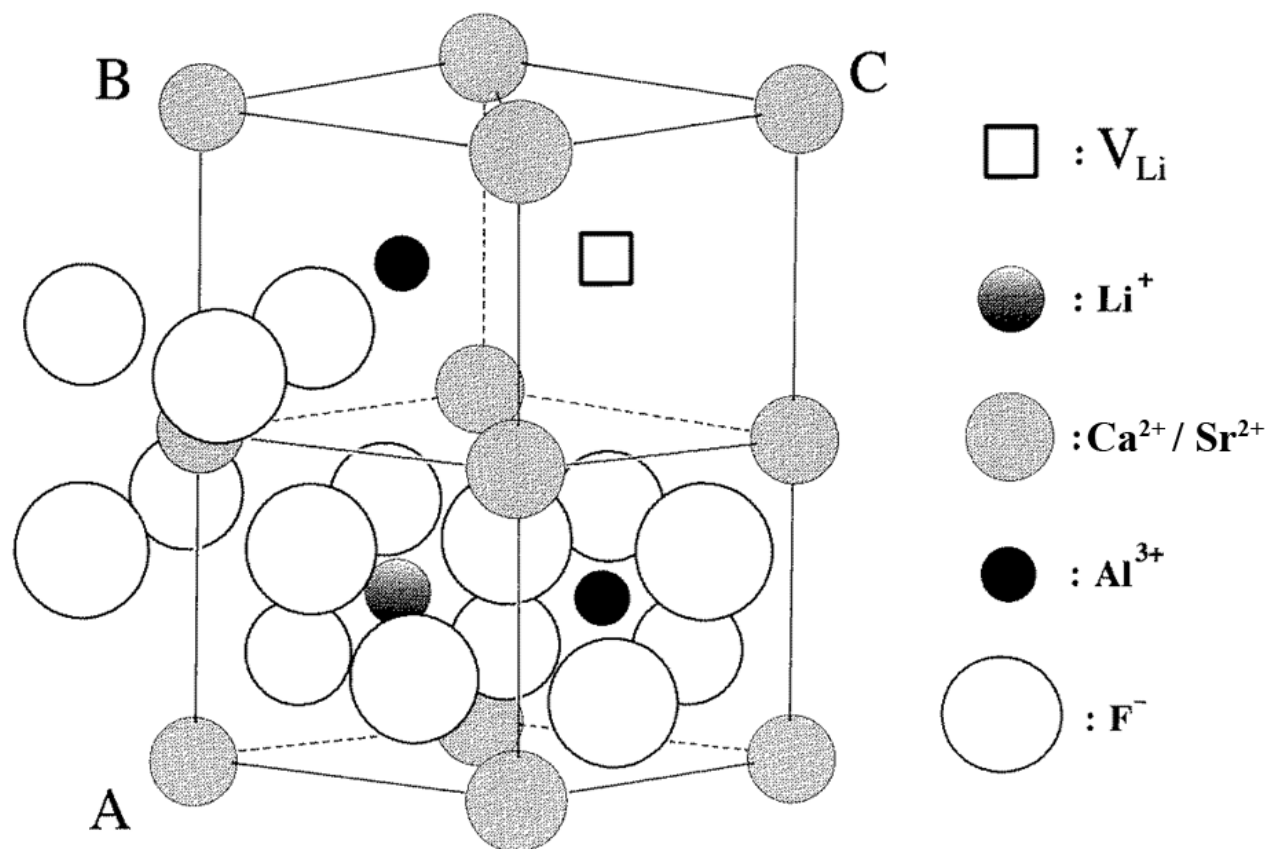


Рисунок 1 – Кристаллическая структура $\text{LiMe}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{F}_6$ [22].

Все катионы металлов, Li^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} в кристаллической структуре LiCAF координированы шестью атомами фтора. Соседние октаэдры LiF_6 и AlF_6 , имеющие общие ребра, связаны с октаэдрами CaF_6 посредством общих атомов фтора в их вершинах [23].

В таблице 1 приведены позиции атомов LiCAF и LiSAF. В качестве контрольной точки используется положение ионов Sr или Ca [19].

Таблица 1 – Позиции атомов в LiCAF и LiSAF [19].

Атом	x	y	z
Li	1/3	2/3	1/4
Ca / Sr	0	0	0
Al	2/3	1/3	1/4
F	0,37876	0,02693	0,14426

По данным из экспериментов комбинационного рассеяния, найденных в литературе, в кристаллах LiCAF и LiSAF наблюдаются пики для связей Li-F, Ca-F, Sr-F, Al-F (Рисунок 2), положения которых систематизированы в таблице 2 [24-26].

Таблица 2 – Частоты колебательных мод по данным спектроскопии комбинационного рассеяния [25-26].

Позиция	LiCAF	LiSAF
Li – F	281 cm^{-1}	251 cm^{-1}
Ca - F	368 cm^{-1}	-
Sr – F	-	382 cm^{-1}
Al - F	565 cm^{-1}	561 cm^{-1}

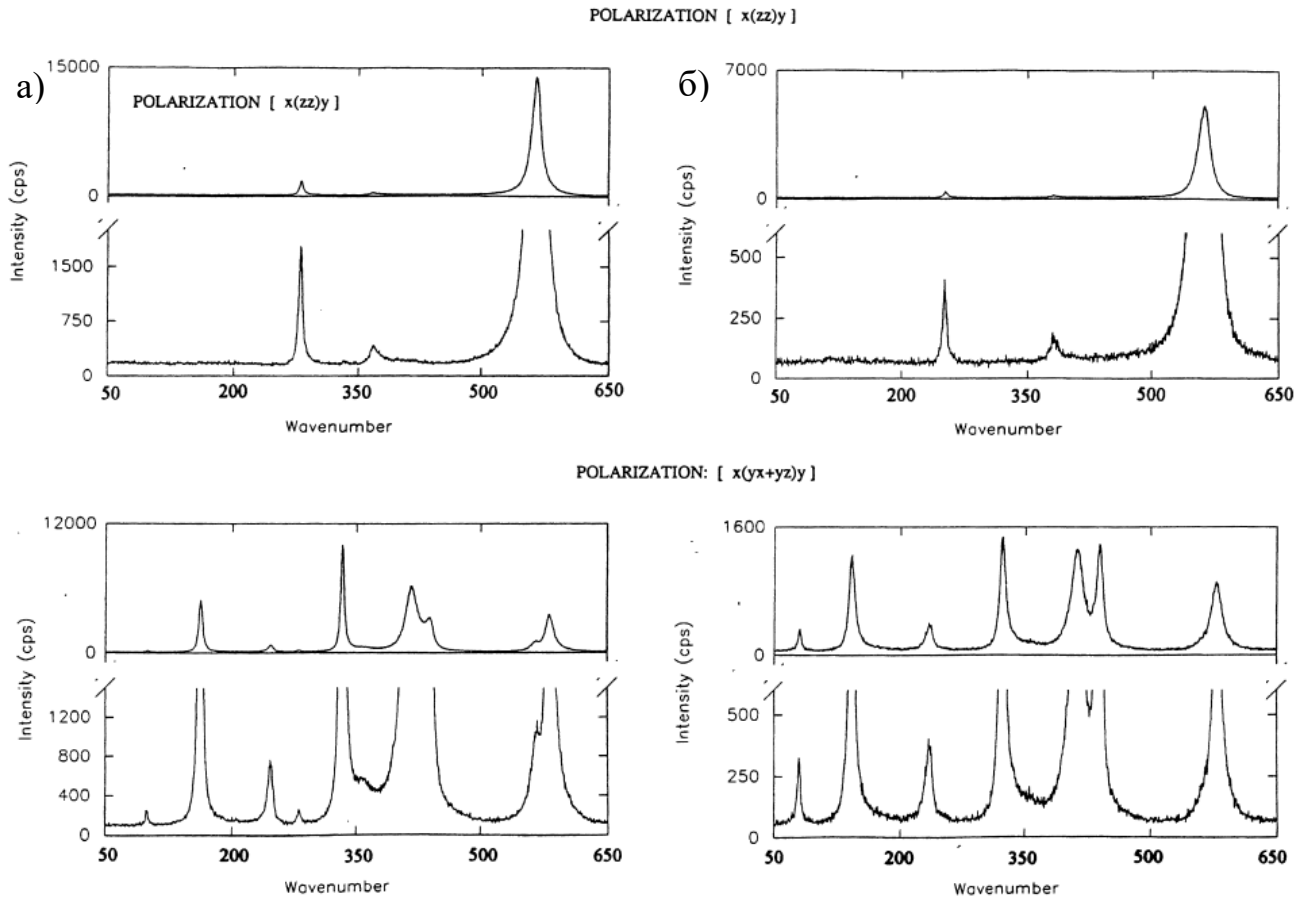


Рисунок 2 – Спектры комбинационного рассеяния: а) LiCAF; б) LiSAF [26].

По литературным данным (Рисунок 2) видно, что максимальная энергия фонона для матриц LiCAF / LiSAF соответствует значению около 560 см^{-1} . Относительно низкое значение максимальной энергии фонона при прочих равных условиях способствует низкой вероятности безызлучательного распада возбужденных состояний примесей.

В работе [27] приведены значения термомеханических свойств кристаллов LiCAF и LiSAF. Данные по теплопроводности и значениям температурного коэффициента расширения из литературы [27] указаны в таблице 3.

Таблица 3. Линейный температурный коэффициент расширения (α) и теплопроводность (k) кристаллов LiCAF и LiSAF [27], где x_{11} – направление вдоль кристаллографической оси **a** и x_{33} – направление вдоль кристаллографической оси **c**.

Кристаллы	$\alpha_{11} \cdot 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{33} \cdot 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$k_{11}, \text{ Вт/К}\cdot\text{м}$	$k_{33}, \text{ Вт/К}\cdot\text{м}$
LiCAF	22,0	3,6	4,58	5,14
LiSAF	18,8	-10,0	-	3,09

Отрицательный температурный коэффициент расширения может создать проблему при выращивании методом Бриджмена в тиглях закрытого типа, так как при направлении роста кристалла относительно кристаллографической оси **c**, в процессе роста при уменьшении температуры кристаллизованная часть будет расширяться в сторону стенок тигля, и с высокой вероятностью тигель, например из графита, треснет и часть расплава начнёт вытекать в тепловой узел.

1.2. Способы получения фторидных кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$

Соединения $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ (LiSCAF) в форме монокристаллов в подавляющем большинстве случаев получают методами высокотемпературного роста из расплава. Однако физико-химические свойства этих соединений и исходных компонент для них определяют некоторые особенности, ограничивающие промышленное применение в лазерах кристаллов структуры кольквириита [28, 29]:

1. Трещины в кристалле могут появиться в процессе роста, либо под действием лазерного воздействия при эксперименте, так как у данных кристаллов низкая теплопроводность, а также значительный температурный коэффициент расширения [27, 30];
2. Соединение, образующееся в процессе нагрева, LiAlF_4 , обладает высоким значением давления насыщенных паров. Даже небольшой перегрев способен привести к их возгонке, в результате которой произойдет обеднение расплава

этими компонентами, что неизбежно приведет к ухудшению качества кристалла [31];

К сожалению, подробные характеристики сложных соединений фторидных монокристаллов до сих пор полностью не исследованы, так как выращивание подобных кристаллов представляет технологическую сложность. Для выращивания таких кристаллов используется процесс фторирования с использованием различных газов, которые обычно используются для избавления исходных порошков от следов воды: HF , CF_4 , $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ и так далее [23,30].

Важную роль в изготовлении фторидных кристаллов играет химическая чистота кристаллических образцов. Кроме того, эффективность твердотельного лазера критически зависит от оптического качества активного элемента и, следовательно, количества дефектов в кристаллической структуре, которая, в свою очередь, определяется процессом выращивания монокристаллических образцов и их последующей обработкой.

Так как состав LiSCAF: Ce^{3+} является многокомпонентным, то перед протягиванием тигля с расплавом, необходимо осуществить выдержку для гомогенизации расплава, что происходит при температуре выше температуры плавления ~ 10 °С. Осевой температурный градиент должен обеспечивать сохранение устойчивости фронта кристаллизации. Достаточным градиентом температуры можно считать 50 °С на 1 см [32]. Описанным особенностям удовлетворяет метод роста кристаллов Бриджмена, позволяющий выполнить рост в тиглях закрытого типа.

Для выращивания качественных кристаллов важными параметрами являются: температура плавления кристалла, температурный градиент в зоне роста, скорость перемещения тигля, отклонение состава шихты от стехиометрического, состав атмосферы роста, давление внутри ростовой камеры, диаметр выращиваемого кристалла, ориентация затравки (в случае ее наличия).

Как сообщается в работе [33], при выращивании кристаллов LiCAF методом Чохральского скорость перемещения кристалла составляет менее 1 мм/ч, частота

вращения штока 15-20 мин⁻¹, выращивание производится вдоль кристаллографической оси **a** в атмосфере азота.

В работе [11] для выращивания LiCAF: Ce³⁺ с добавлением Na⁺ применяется метод Чохральского. Скорость перемещения составляла 0,8 мм/ч, а частота вращения штока 12 мин⁻¹, температура расплава 825,5 °С, состав шихты смещен в сторону избытка фторида лития на 1 мол.%. Для компенсации заряда ионов трехвалентного церия в положении ионов двухвалентного кальция в шихту вместе с 1 мол.% Ce³⁺ добавляют 1 мол.% Na⁺. Выращивание производилось вдоль оси **a** в атмосфере аргона.

В работе [34] для роста LiCAF: Ce³⁺ с добавлением MgF₂, BaF₂ также применяется метод Чохральского. Температура расплава 820°С, скорость перемещения тигля порядка 1 мм/ч, частота вращения 15 мин⁻¹, атмосфера роста SF₄, для компенсации потерь на испарение фторидов алюминия и лития состав шихты смещен в сторону избытка AlF₃ и LiF на 3%.

Резюмируя проведенный анализ, можно заключить, что для выращивания кристаллов LiCAF: Ce³⁺ следует учитывать следующее:

1. Температура плавления ~820°С (по данным [34]);
2. Скорость перемещения кристалла не более 1 мм/ч;
3. Частота вращения штока не менее 12 мин⁻¹;
4. Атмосфера роста не должна содержать кислород и ОН группы;
5. Выращивание вдоль кристаллографической оси **a**;
6. Смещение состава шихты в сторону увеличения доли летучих компонентов;
7. Введение в шихту зарядового компенсатора.

Как было указано выше, при выращивании кристаллов важной также является подготовка исходных компонентов шихты. В качестве исходных компонентов шихты используются промышленные фториды CeF₃, AlF₃, LiF и CaF₂ химической чистоты не ниже 99,99%. Для удаления продуктов реакции компонентов шихты с атмосферой (следы кислорода, окислов, гидроксильных групп и пр.) следует осуществлять предварительную сушку компонентов

непосредственно в камере печи при температуре 120-130 °С и при давлении $<10^{-3}$ мм.рт.ст. в течение нескольких часов.

Как экспериментальные, так и численные исследования показывают, что в процессе выращивания методом Бриджмена большое влияние на качество выращиваемого кристалла оказывают возникающие конвективные течения, следовательно, управляя ими, можно управлять тепломассопереносом в расплаве, а значит и качеством выращенного кристалла [35, 36].

К сожалению, публикаций, в которых описываются подробности метода Бриджмена для выращивания кристаллов LiCAF крайне мало, более того, подавляющее большинство из найденной литературы было опубликовано в конце 80-х – начале 90-х и был описан именно метод Бриджмена-Стокбаргера, что отличается от способа выращивания в рамках текущей диссертации, так как метод Бриджмена – это направленная кристаллизация с плавным осевым градиентом, а метод Бриджмена-Стокбаргера связан с наличием двух зон с различными температурами. Кроме того, немаловажным является тот факт, что в литературе известно допирование ионами Sr^{3+} , а не Ce^{3+} , что существенно меняет методику и оптимизацию выращивания в целом. Также хочется отметить, что всё же были найдены публикации, где описан именно метод Бриджмена, например [32], но они были опубликованы гораздо позже публикации автора диссертации [37], где был описан метод выращивания, который и применялся в экспериментах. Потому автор диссертации, опираясь исключительно на найденную им доступную информацию, не исключает, что именно в его работах впервые осуществлен рост кристалла LiCAF: Ce^{3+} высокого оптического качества методом Бриджмена, на котором, в момент датирования самой публикации, были получены рекордные значения дифференциального КПД лазерной генерации 47% с накачкой YAG:Nd [37], по сравнению с другими авторами, где максимальный дифференциальный КПД лазерной генерации с накачкой YAG:Nd составлял 39% [38] и дифференциальный КПД лазерной генерации с накачкой YLF:Nd 46% [39].

Использование данного метода для выращивания кристаллов одного и того же химического состава позволит установить влияние условий роста и

химического состава на оптическое качество, свойства и оптические характеристики кристаллических материалов.

В отношении выращивания кристаллов твердых растворов LiSCAF были найдены статьи, где показаны исследования на таких кристаллах, но сама методика выращивания не описана, известно лишь, что использовался метод Чохральского [40] и [41]. Но, для примера, в той же работе [41] сам рост описан именно для LiCAF и LiSAF, для соединений $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ со значениями x , отличными от 0 и 1 – описано лишь какую именно затравку применяли, а именно для LiSAF применялась затравка, изготовленная из кристалла LiSAF, а для всех остальных применялась затравка, изготовленная из кристалла LiCAF.

1.3. Лазерные и спектроскопические свойства кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

С момента получения стабильной лазерной генерации на LiCAF: Ce^{3+} в УФ области [2, 9] данная активная среда была исследована в различных применениях, после чего был выделен ряд преимуществ, характерных для конкретной активной среды твердотельного лазера и межконфигурационных переходов [4, 42-48]. При использовании соответствующего источника накачки на активной среде LiCAF: Ce^{3+} была получена частота следования импульсов излучения 1 кГц в диапазоне 281-316 нм, а также продемонстрирована энергия импульса 1 мДж на длине волны 290 нм. Высокая вероятность межконфигурационных переходов создает низкий порог генерации. Так, в работе [44] была достигнута перестраиваемая генерация с дифференциальным КПД 24% при использовании в качестве накачки лазера $\text{YVO}_4: \text{Nd}$ с диодной накачкой, а именно его четвертой гармоники 266 нм с энергией 2 мкДж. Также, в группе Котса были получены впечатляющие результаты в области генерации коротких импульсов, а именно была получена лазерная генерация в УФ области в форме импульсов длительностью 22 пикосекунды [45]. Но эксперимент был реализован в схеме с синхронной накачкой импульсами длительностью 70 пикосекунд, что не предполагало специализированных устройств для синхронизации мод.

Синхронизация мод или модуляция добротности в УФ диапазоне спектра являются нетривиальными задачами.

Кроме того, на основе кристаллов LiCAF: Ce³⁺ разрабатывали лазерные системы задающий генератор - усилитель. Резонатор задающего генератора представлял из себя два плоских зеркала, коэффициент отражения выходного зеркала составлял 30%, а длина резонатора была 15 мм. Кристаллы задающего генератора и усилителя возбуждались излучением 4-й гармоники лазера на Nd:YAG 266 нм с длительностью импульса 10 нс и частотой следования импульсов 2 Гц, плотность излучения для усилителя составляла 5 Дж/см², а для генератора 1 Дж/см². Используя переходные процессы в низкодобротном резонаторе с коротким временем жизни фотонов, удалось получить на выходе импульс длительностью 1 нс с энергией 1 мДж на 289 нм, а после двухпроходного усилителя энергия увеличилась до 14 мДж [9].

Исследуемые в текущей работе кристаллические соединения LiCAF:Ce³⁺ успешно применяются в усилении фемтосекундных импульсов УФ диапазона, не внося изменений во временные характеристики. Так, например, в работе [49] авторы добились усиления импульса длительностью 115 фс в 370 раз на длине волны 290 нм, используя четырехпроходной усилитель на базе кристалла LiCAF:Ce³⁺.

Также были проанализированы результаты лазерных экспериментов, где в работе была получена генерация на кристаллах LiCAF и LiSAF, активированных ионами церия. Активные элементы были получены из кристаллов, выращенных методом Чохральского. Накачка была реализована на длине волны 266 нм, длительность импульса накачки 10 нс, а частота следования 10 Гц. Излучение фокусировалось в пучок диаметром 34 мкм. Генерация наблюдалась на длине волны 292 нм. Резонатор был реализован 2-мя плоскими зеркалами, расстояние между которыми составляло 11 см. Коэффициент отражения выходного зеркала составлял 50% [50]. Зависимость энергии лазерного излучения от энергии накачки показаны на рисунке 3.

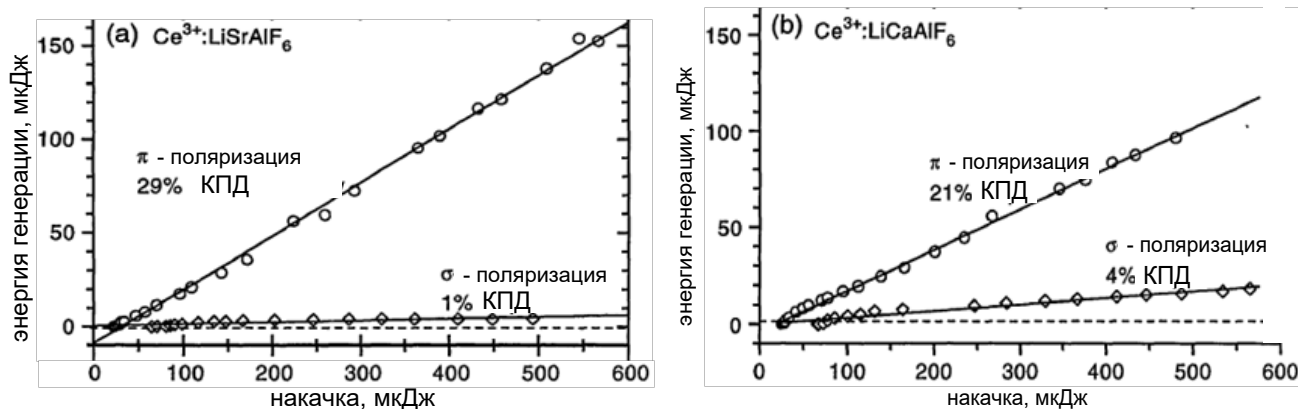


Рисунок 3 – Зависимость энергии генерации от энергии накачки для различных поляризаций в кристаллах: а) $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$; б) $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ [50].

Для исследованных кристаллов $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$ полоса поглощения лежит в диапазоне 245–285 нм с максимальным значением в области 270 нм и является суперпозицией полос поглощения нескольких видов структурно-неэквивалентных примесных центров ионов церия [51, 52]. В случае образца LiCAF (Рисунок 4, 5) низкий коэффициент поглощения соответствует малой концентрации примесных ионов (порядка 10^{17} см^{-3}). Длина волны, которая приходится на 4-ю гармонику излучения $\text{YAG}:\text{Nd}$ (266 нм), является оптимальной для накачки активного элемента $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ в лазерах.

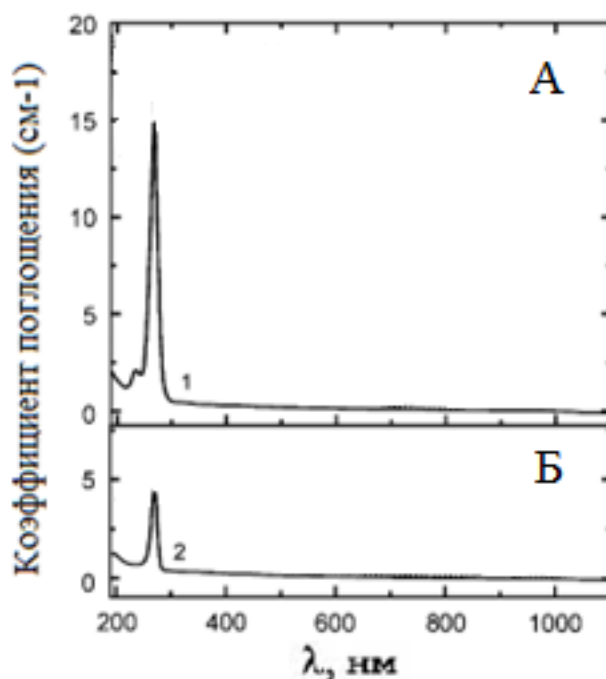


Рисунок 4 – Спектры поглощения: а) $\text{LiSAF}:\text{Ce}^{3+}$, б) $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ [53].

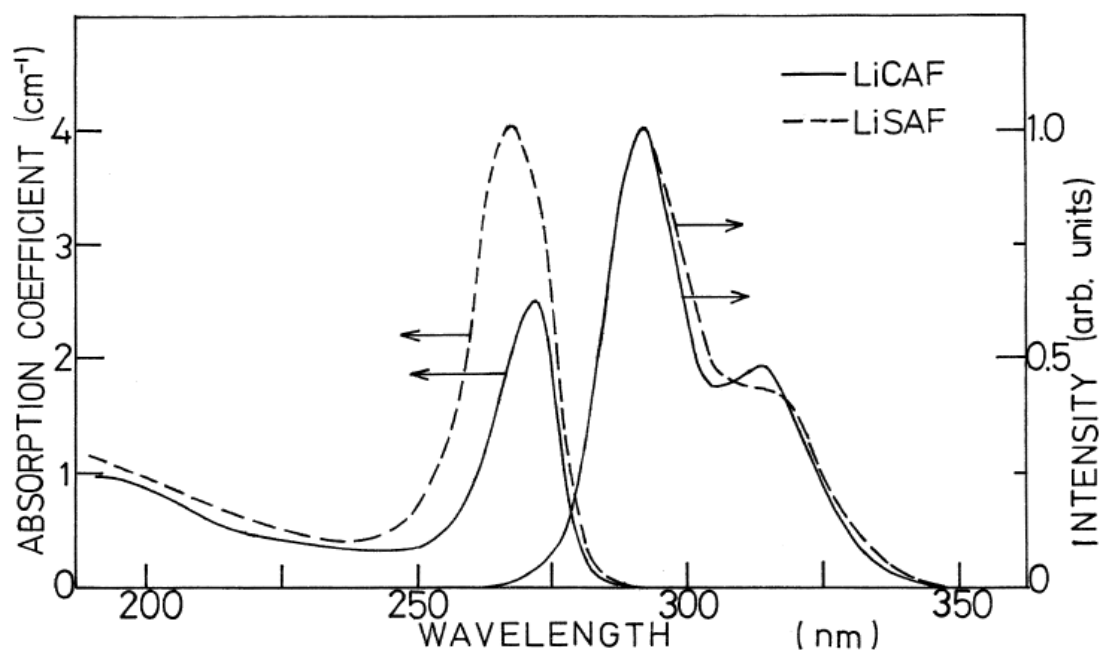


Рисунок 5 – Спектры поглощения и люминесценции в кристаллах LiCAF: Ce³⁺ и LiSAF: Ce³⁺ (концентрация примеси 1 ат.%) [51].

Трехвалентные ионы церия за счет наличия на 4f-орбитали только одного электрона [54] характеризуются относительно простой схемой энергетических состояний (Рисунок 6). Так, основное состояние в результате спин-орбитального взаимодействия расщеплено на 2 состояния 4f-конфигурации $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ (величина расщепления 2250 см^{-1}). Следующее возбужденное состояние принадлежит уже 5d-конфигурации, и отделено от основного состояния существенным энергетическим зазором ($20000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$ в зависимости от матрицы). Переход $4f \leftrightarrow 5d$ происходит с большими вероятностями посредством разрешенных в электро-дипольном приближении процессов. Поскольку электрон-фононные связи 4f и 5d-электронов различны, $4f \leftrightarrow 5d$ -переходы характеризуются широкими полосами поглощения и излучения с большими стоксовыми сдвигами между ними. В последнее время сообщалось о работе перестраиваемого твердотельного лазера с оптической накачкой с использованием 5d-4f перехода Ce³⁺ в LiYF₄ [55, 56] и LiCAF [50, 57], но из-за наличия нескольких типов примесных центров процедура анализа спектроскопических характеристик в кристаллах твердых растворов LiSCAF: Ce³⁺ значительно усложняется.

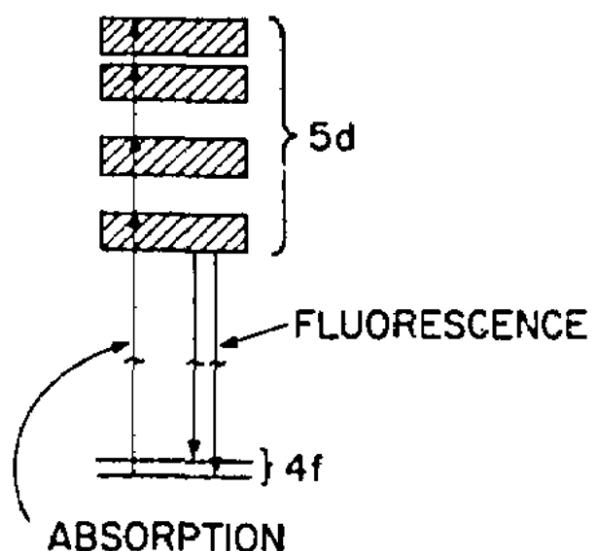


Рисунок 6 – Схема энергетических уровней Ce^{3+} в кристаллическом поле LiLuF_4 и обозначение переходов [55].

Спектры пропускания образцов LiSCAF , активированных ионами церия, были измерены в диапазоне 200-900 нм [58]. Пики поглощения в области 270 нм наблюдаются во всех кристаллах. Пропускание при длинах волн, превышающих 300 нм, в кристаллах $\text{LiCAF: Ce}^{3+} 2\%, \text{Sr}^{2+} 10\%$ и $\text{LiCAF: Ce}^{3+} 2\% \text{Sr}^{2+} 20\%$ уменьшилось по сравнению $\text{LiCAF: Ce}^{3+} 2\%, \text{Sr}^{2+} 5\%$. В спектрах фотолюминесценции этих образцов при возбуждении на длине волны 270 нм наблюдались полосы с максимумами при 284 нм и 308 нм, обусловленные $5d-4f$ переходами ионов Ce^{3+} . Кроме того, для всех образцов наблюдалась полоса свечения в области 367 нм, а для кристалла $\text{LiCAF: Ce}^{3+} 2\%, \text{Sr}^{2+} 10\%$ она имела максимальную относительную интенсивность. Данный эксперимент продемонстрировал, что в кристаллах твердых растворов, по-видимому, образуется дополнительный тип дефектов, который вносит свой вклад в излучение в области 367 нм [58].

В работе [41] результаты экспериментов по оптической спектроскопии показали наибольшее поглощение света при π -поляризованной накачке на 266 нм в кристаллах $\text{LiCa}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{F}_6: \text{Ce}^{3+} (0,5 \text{ ат.}\%)$. Было установлено изменение положения максимума коэффициента поглощения при изменении соотношения $\text{Ca}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$ и длины волны возбуждения. Действительно, в LiCAF наблюдается более сильное

кристаллическое поле по сравнению с LiSAF. Также при уменьшении количества стронция в твердом растворе наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции.

В настоящие дни некоторые исследования в части укорочения длительности импульсов УФ лазеров направлены на использование растворов красителей [46] или же поиск внутренних процессов в кристаллических активных средах УФ лазеров, позволяющих модулировать добротность УФ лазеров за счет эффекта насыщения поглощения [47]. И в данном подходе кристаллы со структурой кольквириита, активированные ионами Ce^{3+} , считаются перспективными, так как при их допировании ионами церия возможно образование центров окраски, которые будут выполнять функцию квантовой системы насыщающегося поглотителя. Связано это с тем, что в решетке просто нет кристаллографической позиции, соответствующей изоморфному замещению ионами Ce^{3+} .

Ион Ce^{3+} , в соответствии с правилом Гольдшмидта, должен заместить Ca^{2+} , который имеет близкий к Ce^{3+} ионный радиус (1\AA и $1,03\text{\AA}$ соответственно) [43]. Тем не менее, различие валентного состояния требует компенсации заряда при замещении, по этой причине увеличение концентрации примесных ионов Ce^{3+} усложняется, и также сопровождается образованием точечных дефектов.

Представленные спектры поглощения церия в ряде кристаллов твердых растворов LiSCAF из работы [41] показали, что в кристаллах $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = 100/0$ коэффициент вхождения вдвое выше, чем $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = 0/100$, также в этой статье были установлены оптимальные концентрации для составов $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = 50/50$ и $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = 80/20$. Однако кристаллы, рассмотренные в этой работе, были выращены методом Чохральского, а не Бриджмена. На рисунке 7 представлены зависимости коэффициентов поглощения на длине волны 266 нм от доли ионов Ca^{2+} в кристаллах LiSCAF из работы [41]. Видно, что чем выше количество стронция в матрице, тем выше коэффициент поглощения, а соотношение $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = 80/20$ имеет максимальное значение коэффициента поглощения на переходах ионов Ce^{3+} .

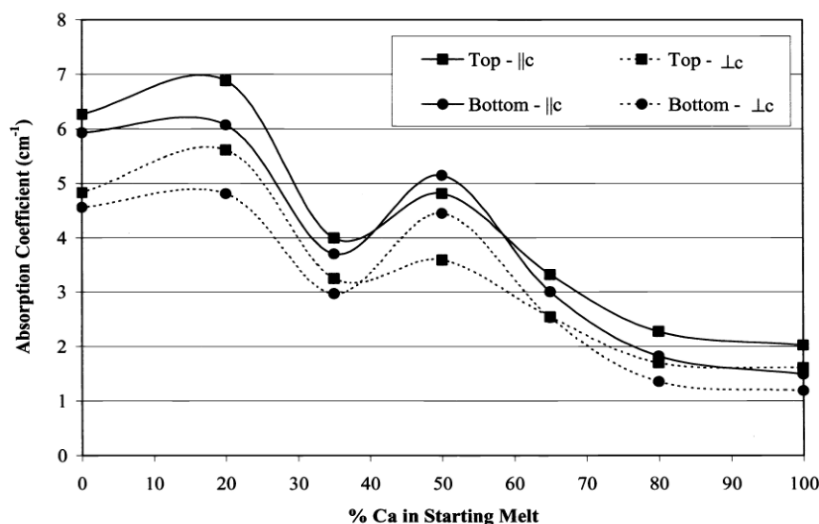


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента поглощения на длине волны 266 нм от доли ионов Ca^{2+} в кристаллах LiSCAF [41].

В работе [59] проведено исследование распределения ионов Ce^{3+} в кристаллах LiCAF и LiSAF. В указанной работе были выращены кристаллические були фторидов LiCAF и LiSAF, однако, к сожалению, в описании отсутствуют подробности методики выращивания кристаллов. Известно, что кристаллы были выращены методом Чохральского, а также, что из 90 мм общей длины выращенной були только 20 мм имели прозрачную область без содержания пузырей и трещин. Диаметр выращенного кристалла составлял 15 мм. Из полученного материала в работе были изготовлены 2 оптических элемента с размерами 5x5x6 мм. Как описано авторами работы [59], навеска исходной шихты была рассчитана исходя из стехиометрического состава, были использованы порошки высокой чистоты, но конкретные цифры в работе приведены не были. Исследования распределения примеси ионов Ce^{3+} показали, что в кристаллах LiSAF с концентрацией примеси CeF_3 1-2,5 мол.%, коэффициент распределения составляет 0,008, а в кристаллах LiCAF с концентрацией примеси CeF_3 1,4-3,5 мол.% коэффициент распределения составил 0,011-0,016. Полученные значения являются крайне малыми и свидетельствуют о сильном влиянии на коэффициент распределения примеси компенсации заряда, необходимость которой возникает при замещении Ca^{2+} ионами Ce^{3+} [59]. Также в статье были проведены эксперименты с внедрением различных компенсаторов заряда: NaF, MgF_2 , но только в LiSAF. По результатам

экспериментов с добавлением компенсаторных ионов получилось, что в кристаллах LiSAF: Ce³⁺ (2 мол.%) добавление Na⁺ (2 мол.%) увеличило распределение примеси с 0,0048 до 0,0125, а добавление Na⁺ (4 мол.%), увеличило распределение примеси лишь на 0,0007. Добавление Mg²⁺ (2 мол.%) произвело значительное увеличение распределения Ce³⁺ в кристалле, но, к сожалению, поспособствовало образованию ещё дополнительных центров ионов Ce³⁺ из-за возникающей компенсации заряда между Mg²⁺ и Al³⁺ ионные радиусы которых близки по значению, 0,67 Å и 0,86 Å соответственно. Как именно добавление компенсирующих ионов Mg²⁺ влияет на лазерную генерацию, в статье [59] не описывается, а при добавлении Na⁺ (2 мол.%) в кристалл LiSAF: Ce³⁺ (2 мол.%) дифференциальный КПД лазерной генерации вырос с 16,8% до 33,1% при пороговых значениях энергии накачки 0,08 мДж и 0,05 мДж, соответственно. В случае с LiCAF: Ce³⁺ (2 мол.%) экспериментов с добавлением ионов компенсаторов осуществлено не было, но была получена лазерная генерация с дифференциальным КПД 26,8%, что почти в 1,5 раза выше, чем дифференциальный КПД лазерной генерации в LiSAF: Ce³⁺ (2 мол.%).

В работе [60] было оценено сечение поглощения Ce³⁺ в кристаллах LiCAF и LiSAF, хоть это и не отражает объективной картины в связи с многоцентровостью. Рост в этой работе осуществлялся в атмосфере инертных газов методом Чохральского. Для расплава использовалась близкая к стехиометрическому составу навеска шихты, которая состояла из высокочистых порошков LiF, SrF₂, AlF₃, CaF₂, CeF₃. Скорость вытягивания варьировалась от 0,5 мм/ч до 1,8 мм/ч, и скорость вращения варьировалась в диапазоне от 10 до 25 об/мин в зависимости от диаметра були. Рост производился вдоль кристаллографической оси *a* с использованием затравочного кристалла. Авторы [60] предполагают возможные включения частиц CeO₂, металлического церия или ионов Ce⁴⁺. Установлено, что добавление Na⁺ в качестве компенсатора оказывает лишь минимальное влияние на концентрацию примеси.

В этой же работе описывается, что для исследования были выращены фторидные кристаллы LiCAF и LiSAF длиной примерно 100 мм, но бездефектная

область составляла только 20% и располагалась возле области начала кристаллизации. Также в этой работе были использованы кристаллы, выращенные в других лабораториях и другими методами, для них подробности роста не приведены. В результате были получены данные о коэффициентах поглощения в большом круге образцов. Авторы выполнили расчет сечения поглощения, используя соотношение Эйнштейна, и получили соответствующие значения для двух поляризаций на длине волны 266 нм. В π -поляризации сечение поглощения составило $7,5 * 10^{-18} \text{ см}^2$, а в σ -поляризации $5,8 * 10^{-18} \text{ см}^2$, что является характерным значением для межконфигурационных переходов ионов церия [60], поэтому этими данными, в некотором приближении, можно пользоваться для оценки коэффициента распределения из данных абсорбционной спектроскопии.

В работе [60] были получены следующие характеристики, по которым можно вычислить коэффициент распределения (Таблица 4).

Таблица 4. Значения распределения примеси РЗИ в кристалле LiCAF: Ce³⁺, найденные в литературе [60], где ICP-MS - Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, а фактическая концентрация была рассчитана исходя из данных сечений поглощения на длине волны 266 нм.

Длина образца, см	Коэффициент поглощения в максимуме в π -поляризации, см^{-1}	Фактическая концентрация, 10^{19} см^{-3}	ICP-MS, концентрация, 10^{19} см^{-3}	Исходное допирование, концентрация 10^{19} см^{-3}	Коэффициент распределения
0,52	4,42	0,059	-	8,8	0,0067
0,562	3,73	0,051	0,13	8,8	0,0058
0,575	4,97	0,068	0,32	8,8	0,0077

Все образцы LiCAF в работе [60] были выращены в лаборатории CREOL методом Чохральского. Все 3 измерения были проведены на одном образце в

разных областях, во всех случаях коэффициент распределения получился не более одной сотой. Лазерные эксперименты в работе [60] продемонстрировали дифференциальный КПД лазерной генерации 29 % для LiSAF с порогом 15-25 мДж и 21 % для LiCAF. С порогом 20-25 мДж. Уровень допирования ионами Ce^{3+} указана в таблице 4, по данным которой можно осуществить примерную оценку закладываемого количества церия для сравнения с нашими результатами, она составляет примерно 1 ат. %.

В целом, из работ [59] и [60] крайне сложно получить достоверную информацию по нескольким причинам. Полученные методом Чохральского були в работах [59] и [60] были явно плохого качества, и исследования проводились на кусках, которые удалось вырезать из чистой части. Кроме того, часть исследуемых образцов из работы [60] были выращены не единообразно, разными методами. Данные в таблице с результатами вычислений в работе [59] показаны в виде внутренней нумерации образцов, которая нигде в статье не расшифровывается. Расчет коэффициента распределения осуществлялся по классическому распределению Галливера-Пфанна [61], но, к сожалению, ни одного графика в работе [60] не представлено, информации о значениях сечения поглощения, которые использовались в расчетах, не представлено, а также не указаны измеренные для этих образцов коэффициенты поглощения.

1.4. Многоцентровость в кристаллах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

Благодаря исследованиям методами лазерной, оптической и ЭПР спектроскопии было установлено наличие 3-х оптически неэквивалентных типов примесных центров ионов Ce^{3+} , каждый из которых дает вклад в спектроскопические характеристики LiCAF [22, 62, 63].

Приведенные авторами работы [22] спектры ЭПР LiCAF: Ce^{3+} (Рисунок 8) зарегистрированы в стационарном режиме, однако сигналы ЭПР, как на это указывают авторы, были в насыщении, поэтому форма линии отличалась от дифференциальной. Также на рисунке 9 показаны спектры ЭПР кристаллов твердых растворов $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$, известные из литературы [22].

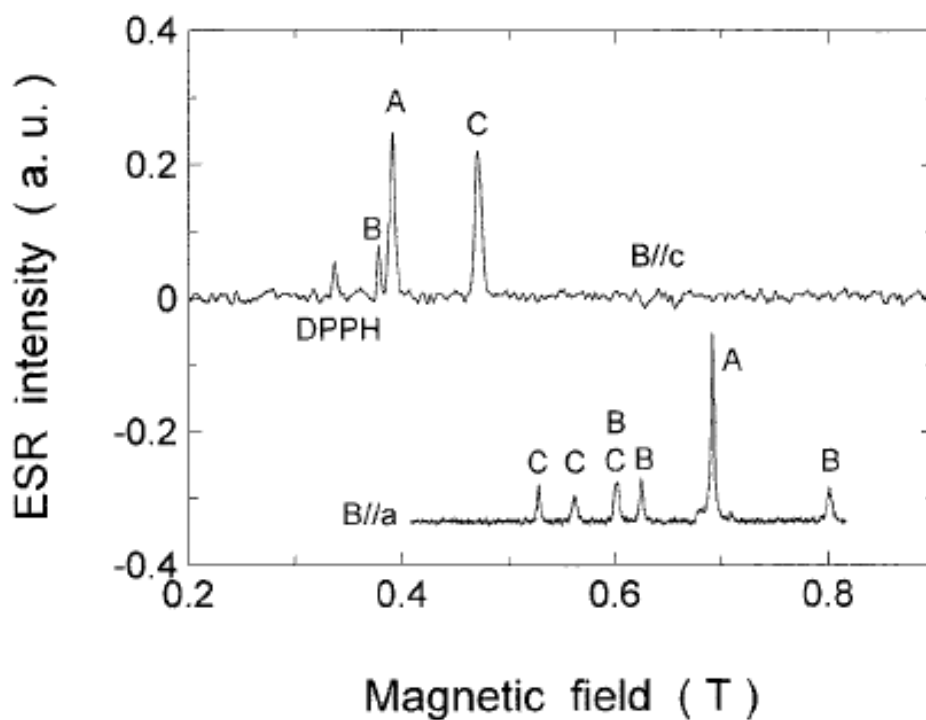


Рисунок 8 – Спектр ЭПР LiCAF: Ce^{3+} , записанный при температуре 4,2К, частота 9,304 ГГц, $B||c$, $B||a$ [22].

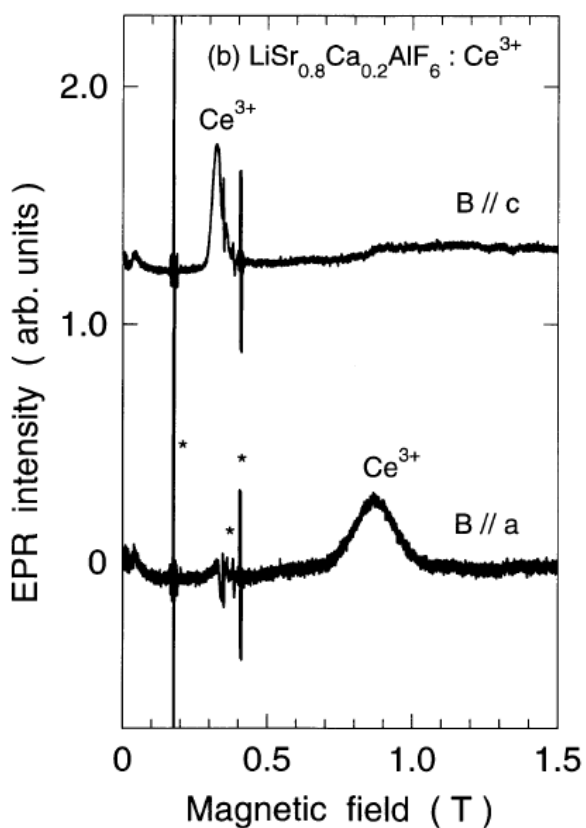


Рисунок 9 – Спектр ЭПР $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$, записанный при температуре 5К, частота 9,686-9,694 ГГц, $B||c$, $B||a$ [63].

Представленный спектр люминесценции LiCAF: Ce³⁺ в работе [64] имеет 2 максимума в области 290 нм и 315 нм, тоже является суперпозицией спектров, соответствующих трем типам примесных центров. В этой же статье, благодаря экспериментам по сбросу населенности 5d-состояния, удалось построить это разложение (Рисунок 10).

В соответствии с предложенной в работах [62, 64] интерпретацией спектра люминесценции ионов Ce³⁺ в кристалле LiCAF предполагается наличие нескольких оптически неэквивалентных типов центров с различными спектрами люминесценции, показанными на рисунке 10.

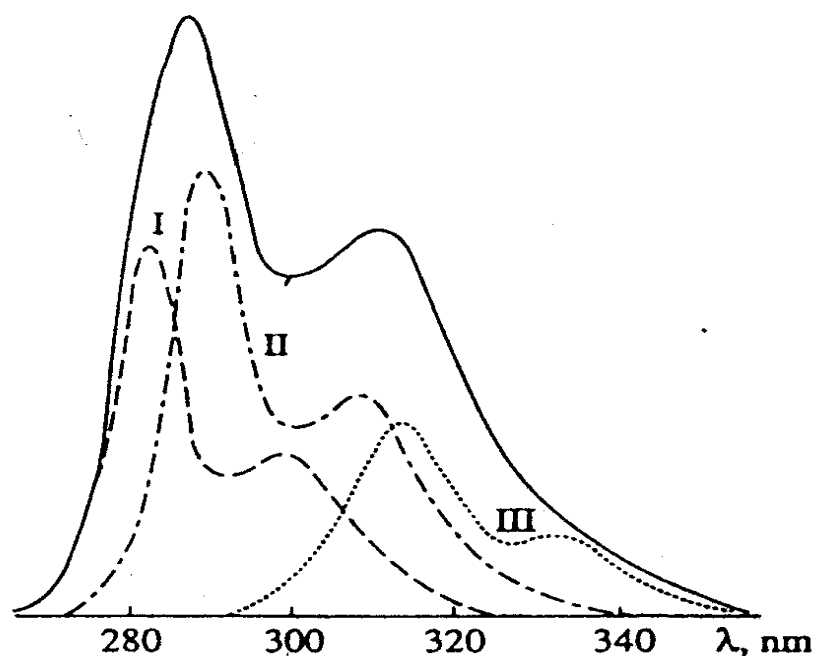


Рисунок 10 – Спектр люминесценции LiCAF с разложением по 3-м оптически неэквивалентным примесным центрам ионов Ce³⁺ [64]. I. λ_{\max} : 280 нм, 300 нм – Ce³⁺ в позиции Ca²⁺ с нелокальной компенсацией заряда; II. λ_{\max} : 287 нм, 310 нм – Ce³⁺ в позиции Ca²⁺ с вакансией Li⁺ в ближайшем окружении; III. λ_{\max} : 315 нм, 332 нм – Ce³⁺ в позиции Al³⁺ [64].

В этой работе высказаны предположения о структуре этих типов центров: тип I. Люминесценция имеет максимумы около λ_{\max} : 280 нм, 300 нм – Ce³⁺ в позиции Ca²⁺ с нелокальной компенсацией заряда; тип II. Люминесценция имеет максимумы около λ_{\max} : 287 нм, 310 нм – Ce³⁺ в позиции Ca²⁺ с вакансией Li⁺ в ближайшем

окружении; тип III. Люминесценция имеет максимумы около λ_{\max} : 315 нм, 332 нм - Ce^{3+} в позиции Al^{3+} .

В спектрах фотолюминесценции ряда твердых растворов $\text{Li}(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ при возбуждении 270 нм, наблюдались полосы с максимумами интенсивности около 284 нм и 308 нм [58].

Также был оценен и вклад каждого из типов центров в спектр люминесценции, эксперимент был осуществлен путем селективного сброса населенности с использованием техники накачка - зондирование. По результатам было установлено, что коэффициент распределения ионов церия в данной матрице оказывался очень невысоким [9, 28]. Данные люминесценции и поглощения $\text{LiCAF}: \text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSAF}: \text{Ce}^{3+}$ продемонстрировали перспективные характеристики перестройки для получения лазерной генерации.

По результатам проведенного литературного обзора можно сделать выводы о том, что $\text{LiCAF}: \text{Ce}^{3+}$ является перспективной активной средой. Реализация различных лазерных схем на основе данного кристалла позволяет получать на выходе лазерное излучение с требуемыми временными и спектральными характеристиками, расходимостью и поперечными размерами лазерного луча. Исследования двух кристаллов LiCAF и LiSAF с добавлением ионов церия показали следующие результаты: с одной стороны, в LiSAF значительно выше коэффициент поглощения, и различия между структурно-неэквивалентными центрами не так ярко выражены, но с другой стороны мы имеем кристалл $\text{LiCAF}: \text{Ce}^{3+}$, в котором, казалось бы, коэффициент поглощения невысокий, но зато он значительно превзошел LiSAF в экспериментах по получению лазерной генерации. Исследования, описываемые в настоящей диссертационной работе, были направлены на решение актуальной проблемы - создание компактного источника лазерного излучения ультрафиолетового диапазона с возможностью перестройки длины волны генерации. Для этого потребовалось найти условия, в которых в выращиваемых кристаллах твердых растворов $\text{Li}(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlF}_6$ преимущественно формировался один тип примесных центров ионов Ce^{3+} , что оказалось непростой задачей.

ГЛАВА 2. РОСТ ФТОРИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Метод выращивания монокристаллов ряда $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

Поскольку выращивание фторидных кристаллов осуществляется в агрессивной среде газообразной смеси CF_4 и аргона, необходимо, чтобы внутренние элементы ростовой камеры были выполнены из материалов, стойких к газообразному фтору.

Созданная в рамках настоящей работы установка выращивания кристаллов (УВК) представляет собой вакуумируемую камеру из нержавеющей стали, состоящую из горизонтально расположенного цилиндра, закрываемого с двух сторон крышками с вакуумными уплотнениями. Стенки цилиндра, а также стенки крышек имеют полости со штуцерами для протока охлаждающей воды. Эскиз камеры роста приведен на рисунке 11а.

В нижней части камеры выполнен узел монтажа нагревательного элемента. Также, в нижней части, с обеспечением вакуумного уплотнения, в камеру введены медные токовводы, к которым прикреплены специальные медные площадки для крепления нагревателя. Эскиз токовводов приведен на рисунке 11б. Токовводы изготовлены из меди таким образом, чтобы через них могла проходить охлаждающая жидкость. Охлаждаемые изнутри площадки токовводов принимают участие в формировании температурного градиента и зоны роста кристаллов установки.

В нижней части камеры устанавливается штوك, предназначенный для перемещения графитового тигля. В этом тигле в результате выращивания путем направленной кристаллизации вырастает монокристалл, имеющий форму цилиндрической були. Шток также имеет полости для прокачки через него охлаждающей воды. На шток устанавливается графитовый тигель (Рисунок 12 а). Шток с тиглем также принимают участие в формировании температурного градиента и зоны роста ростовой установки, поэтому их температура должна быть стабилизирована с высокой точностью.

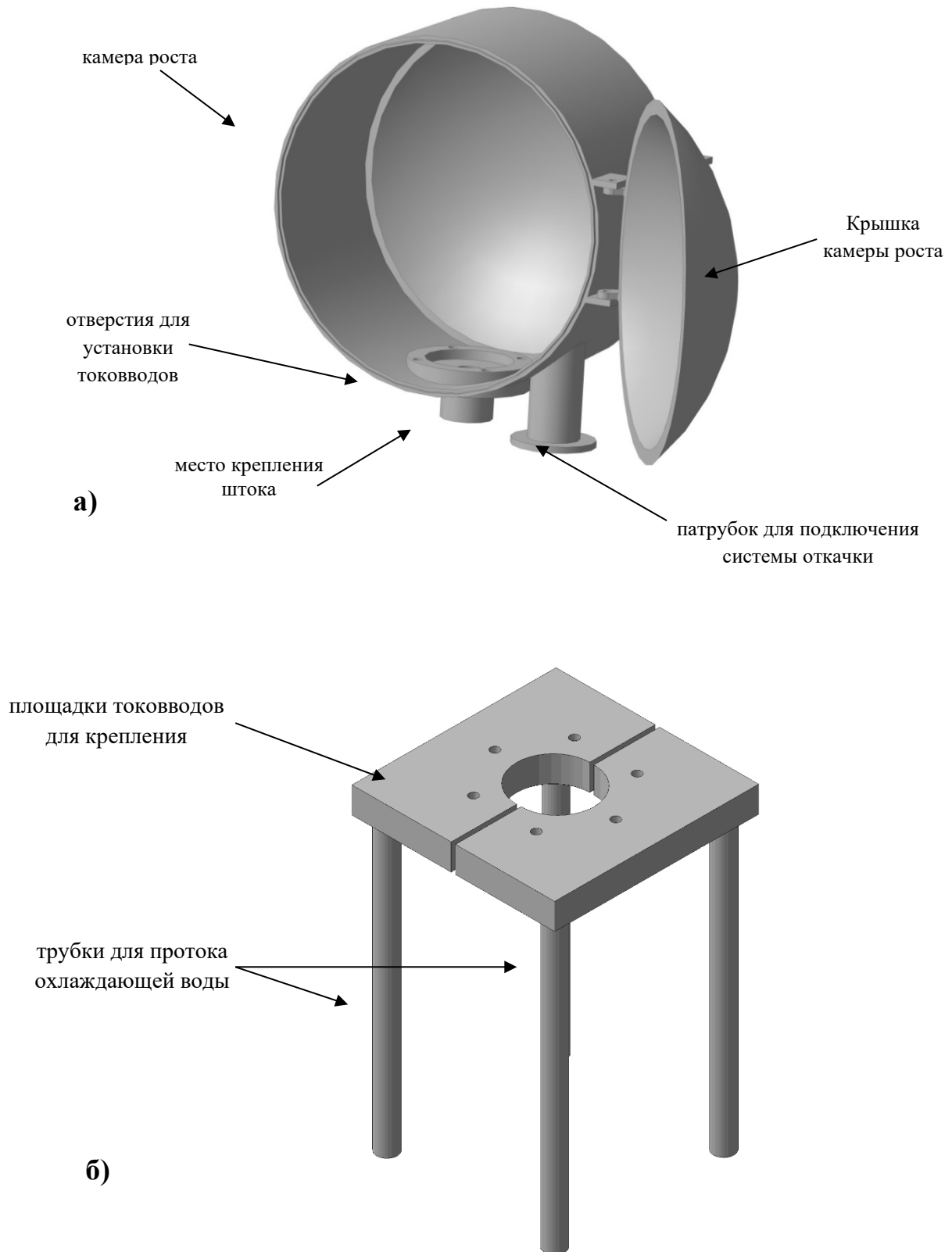


Рисунок 11 – а) Камера ростовой установки УВК, б) Медные токовводы.

Как показала практика, для изготовления внутренних элементов ростовой камеры при выращивании фторидных кристаллов вполне подходит графит. Это обусловлено относительной простотой его обработки, широким диапазоном рабочих температур (вплоть до 3000 °С), относительной дешевизной, наличием на рынке довольно широкого круга марок материала с разными характеристиками. При условии роста в бескислородной среде графит является оптимальным материалом элементов нагревателя (Рисунок 12 б). Именно графит использовался для изготовления нагревателя, экранов и тигля.

Чтобы подобрать оптимальный материал для создания нагревательного узла установки требуется учесть ряд факторов. Например, нагреватель не должен вступать в разрушительные реакции с шихтой или газами в процессе нагревания установки. Также тигель должен без особых физических усилий очищаться от следов налёта, неизбежно возникающих в процессе роста. Желательно, чтобы все графитовые материалы, из которых был изготовлен тепловой узел, характеризовались минимальной пористостью поверхности. Избыточная пористость с одной стороны обусловит нежелательную хрупкость, с другой, осложнит процесс очистки графитовых деталей от различных загрязнений, возникающих в процессе операций по росту. Наиболее оптимальными для применения в росте кристаллов в элементах теплового узла на нашей ростовой установке себя показали графитовые изделия марки МПГ-8.

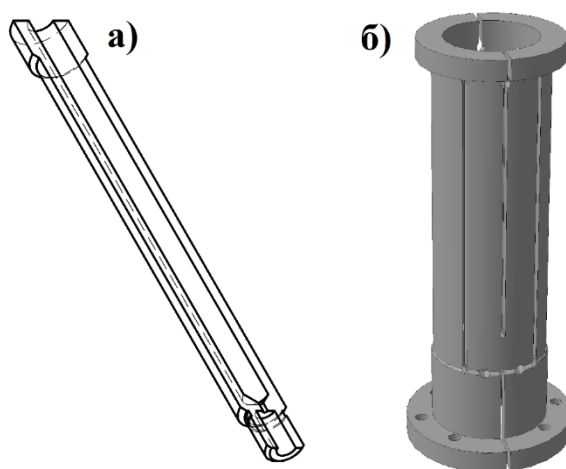


Рисунок 12 – Половина раскладного графитового тигля (а), графитовый нагревательный элемент (б).

Система охлаждения УВК должна обеспечивать работу установки, не допуская ее перегрева, с высокой стабильностью температуры и давления в камере роста, а также воспроизводимостью условий выращивания. Для данной камеры использовалась промышленная охладительная установка хладопроизводительностью до 5 кВт. В охладительной установке должно быть предусмотрено по крайней мере три охлаждаемых контура со стабилизацией температуры, а именно: для подключения токовводов, для термостабилизации штока, и для отвода тепла от остальных охлаждаемых частей УВК. Причем должна быть предусмотрена возможность отдельного регулирования температуры в каждом из этих контуров.

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

1. Определение состава шихты, взвешивание компонентов шихты, их перемешивание и загрузка в графитовый тигель;
2. Установка тигля с шихтой в ростовую камеру на заданный уровень, закрытие камеры роста;
3. Вакуумирование камеры роста до давления $\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст.;
4. Напуск в камеру роста инертного газа (Ar) и газа CF_4 ;
5. Разогрев нагревателя до заданной температуры путем увеличения подаваемой мощности с заданной скоростью;
6. Выдержка расплава для гомогенизации при температуре, равной значению, превышающему температуру плавления на $\sim 10^\circ C$;
7. Перемещение тигля с расплавом через зону роста с заданной скоростью, в результате чего и происходит кристаллизация расплава;
8. Уменьшение подаваемой мощности на нагреватель (охлаждение до комнатной температуры) с заданной скоростью.

Разрабатываемая система управления ростовой печью должна обеспечивать автоматическое выполнение действий 5, 6, 7, для чего необходимо обеспечить следующие контрольные функции:

1. Осуществление измерения температуры нагревателя в заданной точке, а также измерение мощности, подаваемой на нагреватель;
2. Осуществление управления подаваемой на нагреватель мощностью с целью обеспечения стабильности его температуры с помощью плавного регулирования, например, на основе ПИД коэффициентов, используя измеренные значения температуры нагревателя и мощности, подаваемой на нагреватель;
3. Осуществление управления двигателем перемещения штока.

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

Система вакуумирования состоит из форвакуумного насоса, диффузионного насоса, манометра, вакуумметра с измерительными лампами. Для коммутации каналов вакуумирования имеются вентили. Эта система обеспечивает вакуумирование ростовой камеры до 10^{-3} - 10^{-4} мм.рт.ст. Давление в камере измерялось лампой ПМТ-2 и устройством «Мерадат-ВИТ16Т6».

Для выращивания кристаллов в среде газов существует подсистема газонаполнения ростовой камеры. В нее входит баллон с газом, редуктор, запорные вентили и манометр.

Система энергоснабжения установки УВК обеспечивает коммутацию и электропитание следующих узлов:

1. Трехфазного электродвигателя форвакуумного насоса;
2. Электронагревателя вакуумного диффузионного насоса;
3. Электродвигатель перемещения штока;
4. Питание графитового нагревателя печи через систему регулирования и стабилизации его температуры на основе тиристорного ПИД регулятора типа Термодат с согласующим трансформатором.

Система водяного охлаждения установки УВК предназначена для обеспечения и отдельного регулирования расхода охлаждающей воды отдельных контуров охлаждения установки: ростовой камеры, токовводов и штока.

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

1. Диапазон рабочих температур от 100 °С до 1000 °С;
2. Максимальная мощность на нагревателе – 4 кВт;
3. Точность удержания температуры в заданном диапазоне $\pm 0,5$ °С;
4. Скорость протяжки штока от 0,125 мм/ч до 8 мм/ч.

Главным и важнейшим элементом ростовой установки является тепловой узел (Рисунок 13). Для роста монокристаллов высокого оптического качества необходима ростовая установка, в которой с высокой точностью по температуре поддерживается заданный постоянный температурный градиент в зоне кристаллизации.

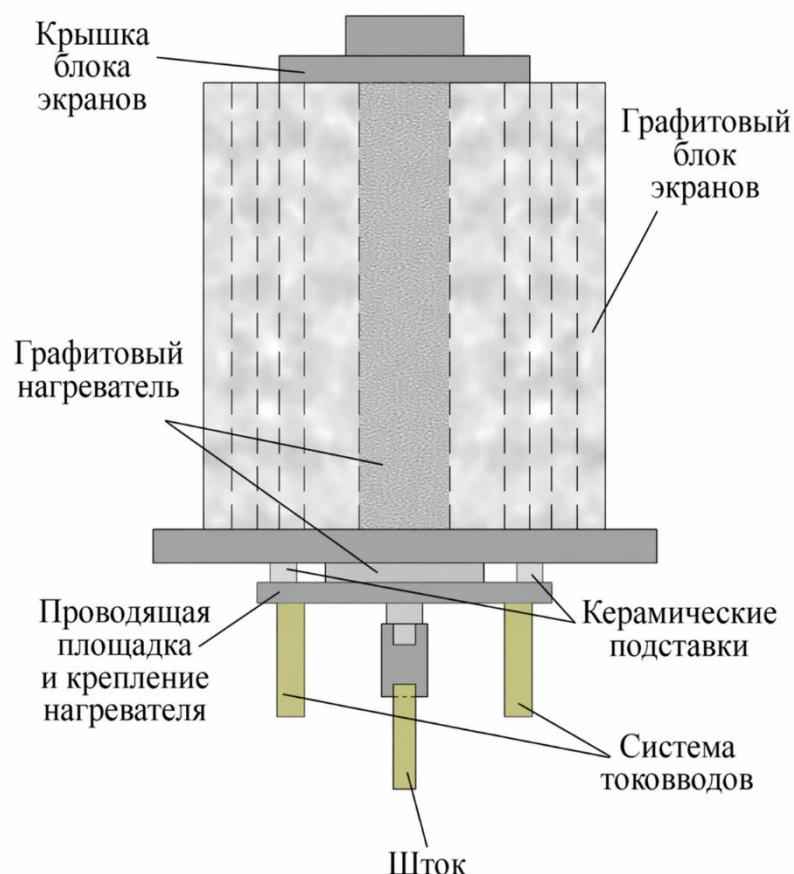


Рисунок 13 – Схематическое изображение макета теплового узла.

В состав теплового узла входят следующие элементы:

1. Графитовый нагреватель;
2. Графитовый экран, состоящий из нескольких полых цилиндров;
3. Медные токовводы;
4. Керамические подставки для изолирования блока графитовых экранов от проводящей площадки системы токовводов.
5. Шток

В разработанной в рамках настоящей работы установке используется резистивный нагрев теплового узла. Нагревательный элемент выполнен из графита марки МПГ-8 и имеет форму полого цилиндра. Геометрия нагревательного элемента позволяет сформировать заданные температурные области в пределах тигля, располагаемого внутри нагревателя вдоль оси его цилиндра. Важным моментом является постоянное стабилизированное охлаждение проточной водой медных токовводов, через которые протекает электрический ток, во избежание перегрева в области герметизации вакуумной камеры.

Нагревательный элемент аксиально экранируется несколькими графитовыми полыми цилиндрами. Такая сложная схема теплового узла обусловлена требованиями повышенной стабильности распределения температуры внутри теплового узла, а также, сохранения тепловой энергии внутри теплового узла. За счет этого удастся достичь более высоких значений температуры на тигле, располагаемом внутри нагревателя вдоль его оси, при затрате меньших значений подаваемой на токовводы мощности.

Для обеспечения стабильности температуры нагревателя за счет регулировки необходимо контролировать подаваемую на нагреватель мощность, а также температуру области нагревателя. Для этого непосредственно возле нагревателя располагают измерительную термопару. Измерение температуры внутри рабочей установки осуществлялось электронным измерителем «Термодат-16Е6-А-Ф», который получал данные от термопары, установленной снаружи нагревателя на расстоянии 4-5 мм от внешней стенки нагревателя. Требование отсутствия

контакта термопары и нагревателя, и отвода термопары на некоторое расстояние от излучающей стенки нагревателя, основано на том, что в этом случае достигаются более высокая стабильность показаний термопары, а также и более медленный процесс деградации вольфрам-рениевого материала, из которого была изготовлена термопара.

Для того, чтобы избежать неконтролируемого искажения температурного распределения необходимо изготовить графитовые тигли с минимальной толщиной стенок, но достаточной, чтобы сохранить их прочность. На практике наиболее оптимальным и надежным себя продемонстрировал тигель с толщиной стенок от 1,5 мм до 2 мм.

Все образцы кристаллов твердых растворов, исследованных в настоящей работе, выращены в графитовых тиглях закрытого типа. При этом при выращивании твердых растворов, близких к крайнему составу ряда LiSAF, потребовалось принять в расчет особенности теплового расширения, возникающего при выращивании монокристаллов с ориентацией кристаллографической оси c , перпендикулярно направлению роста, о которых говорилось выше. Такое расширение делало практически невозможным извлечение кристалла из графитового тигля, который становился непригодным в силу поломки. В большинстве экспериментов уширение также создавало остаточные напряжения в кристалле, приводящие к высокой неоднородности показателя преломления, возникновению развитых трещин и разрушению були выращиваемого материала.

Для соединения LiSAF, как чистого, так и активированного ионами Ce^{3+} , коэффициент теплового уширения вдоль кристаллографической оси c имеет отрицательное значение, а значит в процессе охлаждения були кристаллов будут расширяться именно в сторону стенок графитовых тиглей. Для того, чтобы избежать поломок тиглей и сохранить кристаллы LiSAF в целостности, был разработан тигель раскладного типа (Рисунок 12 а). Данный вид конструкции тигля оказывается достаточно надежным, так как не возникает протечек расплава из тигля в процессе роста. При этом появляются необходимые гибкость и

пространство, допускающие уширение материала в процессе кристаллизации без возникновения остаточных напряжений в выращиваемом кристалле.

Выбор оптимального положения штока перед началом вертикальной протяжки в процессе роста относительно зоны высокого температурного градиента и, соответственно, зоны роста, определяется распределением температуры внутри нагревателя вдоль его оси. Для характеристики теплового узла был измерен температурный градиент теплового узла. Данная процедура важна для определения области, в которой расплав гарантированно затечёт в затравочную капсулу, благодаря чему впоследствии кристаллизованная часть були примет заданную ориентацию кристаллографических осей от заранее подготовленного затравочного материала. Для измерения градиента был изготовлен графитовый тигель, полностью повторяющий ростовой тигель. Единственным отличием было то, что внутрь тигля через небольшое отверстие помещалась вольфрам-рениевая термопара, которая пропусклась в камеру через специальное герметичное отверстие в верхней части камеры. Место спая вольфрам-рениевой термопары устанавливалось в нижней части тигля, место начала кристаллизации после затравления. Далее на скорости 2 мм/ч тигель протягивался по всей доступной высоте протяжки штока (~130мм) два раза: в прямом и обратном направлении. Эксперименты проводились как в вакууме, так и в атмосфере $\text{SF}_4 + \text{Аргон}$, полученные результаты не отличались друг от друга. Запись производилась с помощью Термодат-16Е6-А-Е, где присутствует возможность снятия архивных данных на флеш-накопитель.

В итоге величина измеренного температурного градиента внутри нагревателя ростовой установки, использованной в настоящей работе, составила ~70 °С/см (Рисунок 14). Измерение градиента при наличии расплава в тигле не производилось.

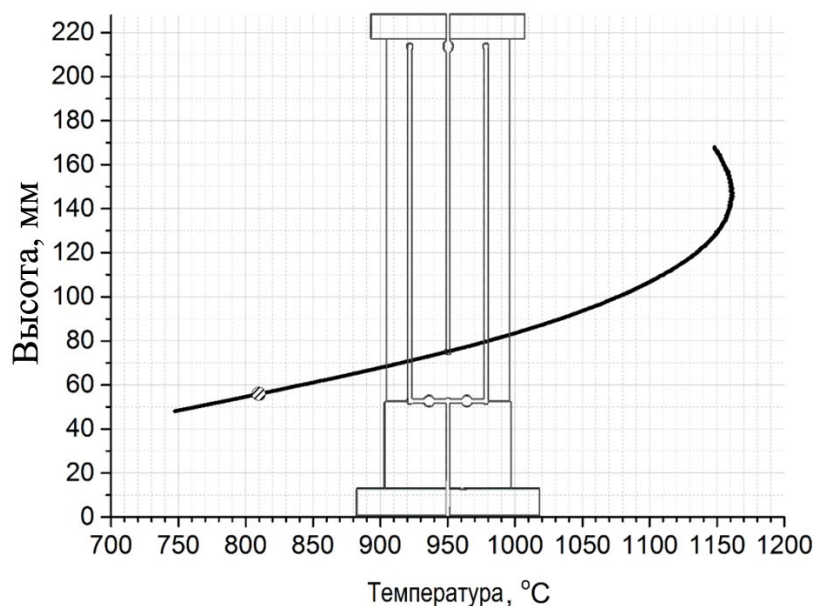


Рисунок 14 – Зависимость температуры от высоты нагревательного элемента.

Серия образцов монокристаллов твердых растворов LiSCAF: Ce³⁺ была выращена вертикальным методом Бриджмена с использованием описанной установки в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники имени С. А. Альтшулера Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Перед тем, как приступить к непосредственному процессу роста монокристаллов, необходимо произвести предварительные операции с каждым отдельным компонентом. Так как мы имеем дело со фторидными соединениями, предварительная обработка осуществляется путём нагрева в атмосфере газа CF₄ с добавлением в некоторых случаях в порошок фторирующих агентов: NH₄HF₂ - бифторид аммония. Для этого для каждого компонента были изготовлены несколько отдельных графитовых тиглей.

Процедуры подготовки отдельных компонент для роста LiSCAF: Ce³⁺ могут быть охарактеризована следующим образом:

1. Соединение LiF. Из исходного порошкообразного ультрасухого фторида лития (ООО «ЛАНХИТ») химической чистоты не менее 99,99 % для дальнейших операций были выращены монокристаллы высокого качества. Для получения такого качества образцов контейнер с исходным порошком LiF, которым являлся

графитовый тигель, устанавливался на шток ростовой печи внутри нагревательного элемента и протягивался в условиях вакуума через зону температурного градиента со скоростью около 8 мм/ч. Для использования в дальнейшем росте были отобраны образцы, в которых полностью отсутствовали трещины и пузыри.

2. Соединение AlF_3 . Графитовый тигель с исходными порошками: безводный фторид алюминия (ООО «ЛАНХИТ») химической чистоты не менее 99,99 % и NH_4HF_2 (соотношение $\text{AlF}_3:\text{NH}_4\text{HF}_2=10:1$), которые были предварительно тщательно измельчены и перемешаны, устанавливается в ростовой камере. Камера откачивается системной из вакуумных насосов до давления не выше $1 \cdot 10^{-3}$ мбар, производится сушка при температуре не выше 200°C , а после в камеру напускается газ SF_4 до значения давления 0,1 атм. и начинается медленный нагрев примерно до 500°C . Далее камера охлаждается до комнатной температуры и вновь откачивается до давления не выше $1 \cdot 10^{-3}$ мбар. Далее в камеру вновь напускается газ SF_4 и производится нагрев до 1150°C . Осуществляется выдержка в течение нескольких часов при этой температуре, далее осуществляется плавное остывание. В результате была произведена термообработка, а также удаление оксидных следов во фториде алюминия и в итоге получен материал в виде прозрачных игольчатых кристаллов.

3. Соединения CaF_2 , SrF_2 , CeF_3 . Исходные компоненты были в виде кристаллического боя (осколки кристаллов, ранее выращенных из порошков высокой химической чистоты не ниже 99,99%). Предварительная подготовка данных соединений была осуществлена в присутствии фторида свинца в качестве «чистильщика» в шихте в количестве 5% от массы очищаемого материала. Нагрев контейнера (графитового тигля) с исходными компонентами производится с медленной скоростью примерно до 900°C для осуществления дегазации. После нагревается до 1150°C , что позволяет вывести летучие продукты и остатки оксида свинца до уровня следовых количеств в конечном расплаве. Далее следовала выдержка при температуре 1150°C в течение нескольких часов. Затем температура увеличивалась до температуры плавления соединения ($\text{CaF}_2=1418^\circ\text{C}$, $\text{SrF}_2=1473^\circ\text{C}$, $\text{CeF}_3=1436^\circ\text{C}$) и выдерживалась несколько часов, чтобы снизить концентрацию

свинца ниже уровня влияния на оптические свойства. По завершению выдержки графитовый контейнер протягивался в менее высокотемпературную зону. Все операции проводились в вакууме. В результате все полученные данным методом кристаллы имели высокое оптическое качество, что проявлялось в малом количестве пузырей, высокой однородности показателя преломления.

Выращивание многокомпонентного соединения начинается с взвешивания всех исходных компонентов шихты в правильном соотношении. Предварительно осуществлялся помол кристаллов исходных компонент до мелкодисперсного порошка. Учитывая стехиометрию соединений LiCAF и LISAF, исходные компоненты LiF, CaF₂ / SrF₂, AlF₃ брались одинаковым молярным соотношением 1:1:1. Из литературы [33] нам известно, что LiCAF лучше кристаллизуется при дефиците CaF₂ в исходной шихте из-за инконгруэнтного плавления.

По правилу Гольдшмидта наиболее вероятной позицией для замещения ионом Ce³⁺ является Ca²⁺, поэтому при расчете навески из процентного количества фторида кальция было вычтено соответствующее количество фторида церия. Принимая во внимание тот факт, что исходные компоненты фторид лития и фторид алюминия характеризуются высоким давлением насыщенных паров, и, следовательно, в процессе роста расплав будет постепенно обедняться данными компонентами, а также учитывая известное из литературы требование дефицита фторида кальция в шихте и в расплаве, в исходной шихте, навеска которой была рассчитана исходя из стехиометрического состава, компоненты LiF и AlF₃ брались с избытком в размере не менее 10% (вес.) для каждого из них соответственно. Данная величина избыточной массы была установлена серией ростовых экспериментов на УВК за счёт постоянного контроля веса тигля с шихтой до роста и веса тигля с выращенным материалом после роста.

В процесс выращивания монокристаллов была включена дополнительная процедура по подготовке компонент перед ростом, результатом которой становилась смесь исходных компонентов в виде твердой неоднородной по фазовому составу керамики (плав). Данная процедура заключается в предварительной сушке подготовленной в соответствии с экспериментально

установленными количествами компонент исходной шихты, состоящей из всех компонент, принимающих участие в росте, её дополнительного фторирования, а также быстрого нагрева и охлаждения, чтобы получить плав в виде таблетки, для которой достигается более низкая вероятность вхождения кислорода и ионов гидроксида при хранении, что критично для выращивания будущего кристалла, в отличие от хранения исходных порошков по отдельности.

Полученный плав помещается в ростовой тигель (Рисунок 12а), медленно нагревается до температуры плавления, и после выдерживается при этой температуре в течение нескольких часов для обеспечения тщательного перемешивания многокомпонентного расплава. Потом начинается вертикальный спуск штока с установленным на него тиглем с расплавом через зону, в которой реализован высокий градиент температуры, из высокотемпературной зоны в менее высокотемпературную область нагревателя. В результате на дне конусообразного тигля начинается кристаллизация. Затравление кристалла осуществляется за счёт затекания расплава через отборочный канал в виде тонкого отверстия в затравочную капсулу с заранее подготовленным и установленным заданным образом материалом с выведенной кристаллографической осью. Отборочный канал является наиважнейшим в процессе затравления, так как благодаря ему происходит устранение случайных центров кристаллизации. Для каждого соединения параметр скорости протяжки будет индивидуальным в условиях конкретной ростовой установки и достигнутого температурного градиента, поэтому оптимальная скорость протяжки подбирается экспериментальным путем [37, 65].

Опытным путём для используемой в настоящей работе ростовой установки были получены оптимальные значения скоростей протягивания для всей серии твердых растворов LiSCAF. Были учтены как качество полученных кристаллов, так и длительность роста, определяющая потери веса в процессе роста. В итоге было осуществлено около 100 ростовых операций, рассчитанных на получение кристаллов небольшого размера (8x30мм). Результаты экспериментов по

определению оптимальной скорости вертикального спуска штока представлены в таблице 5.

Следует отметить, что для образцов монокристаллов твердых растворов LiSCAF: Ce³⁺ в качестве затравочного был использован кристалл LiCAF в том случае, когда количества CaF₂ было больше, чем SrF₂ в расплаве (навеске / шихте), в обратном случае в качестве затравки уже использовались образцы кристаллов, изготовленных из LiSAF.

Таблица 5 – Результаты выращивания при разных скоростях роста.

Скорость роста, мм/ч	Результат
8	Номинально чистый кристалл представлял собой поликристаллические куски.
4	Номинально чистый образец являлся монокристаллом. В легированном кристалле с концентрацией CeF ₃ выше, чем 0,01 ат.%, проявлялись дефекты в виде остаточных напряжений
2	Номинально чистый образец являлся монокристаллом. В легированном кристалле с концентрацией CeF ₃ выше, чем 1 ат.%, начинали проявляться дефекты в виде пузырей и остаточных напряжений
1	Номинально чистый образец и легированный кристалл с концентрацией CeF ₃ выше, чем 1 ат.%, представляли собой монокристаллы. Без дефектов, имеются незначительные потери по массе.
0,5	Номинально чистый образец и легированный кристалл с концентрацией CeF ₃ выше, чем 1 ат.% представляли собой монокристаллы. Без дефектов, имеются значительные потери по массе.

Для выращивания образцов монокристаллов твердых растворов LiSCAF: Ce^{3+} (≤ 1 ат.%) устанавливалась скорость протяжки 1 мм/ч. В дальнейшем при увеличении концентрации церия в расплаве (≥ 1 ат.%) потребовалось понижение скорости протяжки штока до 0,5 мм/ч.

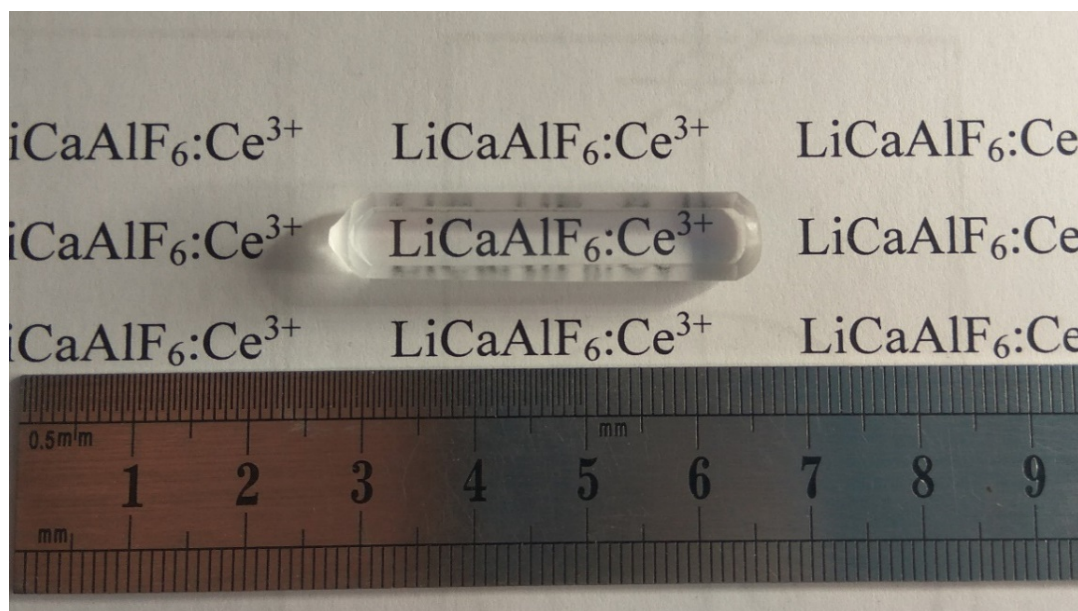


Рисунок 15 – Кристалл LiCAF: Ce^{3+} , выращенный в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники имени С. А. Альтшулера Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

В результате разработанная в ходе работы методика по выращиванию кристаллов позволила получить булы кристаллов без трещин и пузырьков, которые полностью повторили ориентацию затравочного монокристалла (Рисунок 15). Проверка кристаллографических осей в кристаллах осуществлялась на поляризационном микроскопе ЛОМО ПЛМ-2 и на дифрактометре Bruker D8 Advance.

Исходные образцы твердых растворов представляли из себя кристаллические булы длиной 30 мм с величиной многофазной непрозрачной поликристаллической области в конце кристаллизации булы не более 10% от всей длины образца. Все кристаллы имели кристаллографическую ось c , перпендикулярную направлению роста.

2.2. Используемая техника и схемы экспериментов

Дифрактометрия

Все выращенные кристаллы были исследованы рентгенофазовым анализом. Образцы характеризовались методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (XRD) с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (Cu-K α) при температуре 300 К. Диапазон изменения угла 2Θ составил 20-80 град с шагом 0,0153 град. Измерение происходило при условиях регистрации, соответствующих соотношению сигнал / шум = 20дБ. Образец был взят из монокристаллической части були в области 3 мм от начала кристаллизации.

Теплопроводность

Теплопроводность измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в температурном интервале от 50 К до 300 К. Этот метод основан на приближении однородного по сечению образца стационарного теплового потока. В основе установки лежал Государственный специальный эталон теплопроводности [66]. В качестве хладагента был использован жидкий азот. Образцы для исследований были приготовлены в форме цилиндров, диаметр 8 мм, длина 19 мм. Для обеспечения плоского профиля фронта нагрева резистивный нагреватель был приклеен к торцевой поверхности цилиндрического образца. Разница температур вдоль кристаллографической оси **a** образца (ΔT), создаваемая указанным нагревателем, для всех экспериментов и образцов не превышала 1 К и измерялась хромель-Cu+Fe термопарой. Значения коэффициента теплопроводности рассчитывались по уравнению Фурье с погрешностью $\pm 5\%$. Методология проведенных измерений, а также описание экспериментальной установки описаны в работе [66].

Проверка качества кристаллов

На рисунке 16 показана установка регистрации интенсивности рассеяния в кристаллах в зависимости от угла падения лазерного излучения на образец.

Эксперимент был разработан и осуществлен соискателем и нашел отражение в квалификационной работе [67].

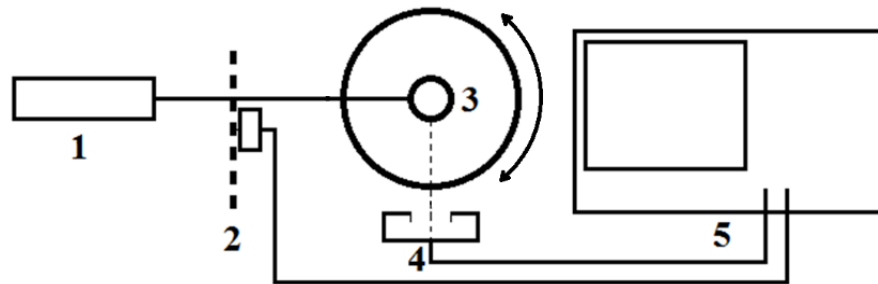


Рисунок 16 – Установки детектирования интенсивности рассеянного лазерного излучения в зависимости от угла падения на кристалл. 1-источник излучения с длиной волны 532 нм, 2-модулятор светового потока (обтюратор), 3-платформа с образцом и с возможностью поворота на 360 °, 4-фотоэлемент, 5-осциллограф.

В эксперименте применялся непрерывный DPSS лазер (твердотельный лазер с диодной накачкой) с длиной волны генерации 532 нм, интенсивность которого изменялась модулятором потока света, полученные прямоугольные импульсы попадали на образец. Исследуемый кристалл помещался в ёмкость с иммерсионной средой и закреплялся на платформе 3. Поверхность образца, изготовленного из выращенной були, была обработана до мелкого мата, так, чтобы картина рассеяния не была искажена неоднородностями на поверхности, которые возникают в процессе роста при контакте с поверхностью графитовых стенок тигля. Тем самым мы добивались, чтобы рассеяние от поверхности было как можно более равномерным. Детектирование рассеянного излучения производилось с помощью фотодетектора 4, который был синхронизирован с обтюратором 2, а после выходной сигнал поступал на осциллограф Tektronix.

Интерференция

Чтобы получить более подробную информацию об оптическом качестве монокристаллов, применяются приборы на основе интерференционно-теневого явления, позволяющие получить интерференционную и теневую картины одновременно. Интерферометр Жамена является основой такого аналитического

прибора. Схема и методология эксперимента подробно описана в [68], а также нашла отражение в квалификационной работе [67], эксперимент был осуществлен соискателем.

Была создана комбинированная установка, в основе которой лежит интерферометр Жамена. В соответствии с классической схемой разделение луча происходит в двух плоскопараллельных пластинах 1 и 2 (эталонах), имеющих одинаковые значения показателя преломления n , толщину h и длину L (Рисунок 17). Данные пластины изготавливаются из оптического стекла с чистотой обработки не хуже $\lambda/2$. Лазерный пучок света из источника 8 расширяется до размеров, превышающих диаметр исследуемого образца 7 с помощью телескопа 3. В плоскости экрана 5 получают 3 изображения:

1. Изображение светового поля контрольного пучка (К);
2. Интерференции контрольного и рабочего пучков (И);
3. Теневое изображение, которое образуется прошедшим через исследуемый образец рабочим пучком (Р).

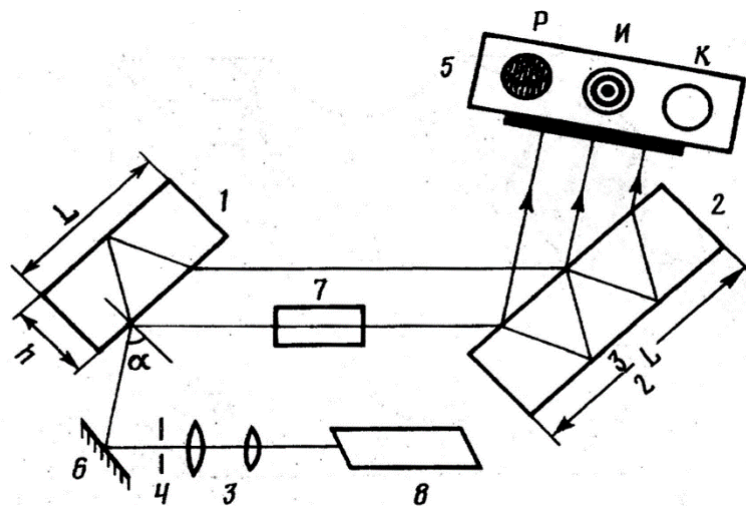


Рисунок 17 – Оптическая схема интерферометра Жамена [68].

При освещении интерферометра Жамена монохроматическим светом с длиной волны λ и угловой расходимостью Δi наблюдаются интерференционные полосы равного наклона. Ширина этих полос определяется формулой 1:

$$S = \lambda / \Delta i \quad (1)$$

В случае, если пучок света имеет малую расходимость (т.е. волновой фронт практически является плоским), то, из соотношения (1) следует, что ширина полученных интерференционных полос превышает диаметр сечения светового пучка, и интерференционная картина представляет из себя равномерно освещенное поле.

Диаметр исследуемых образцов определяет диаметр светового пучка в интерферометре, который регулируется диафрагмой 4. После, за счет вращения двух пластин 1 и 2 (эталон), установленных на юстировочных площадках, полученные интерферирующие пучки сводятся в плоскости экрана 5. Телескоп 3 служит для создания равномерного распределения интенсивности света в интерференционной картине. Зеркало 6 отправляет коллимированный пучок в интерферометр.

Чтобы наблюдать интерференционную и прятотеневую картины исследуемый образец 7 помещается в рабочий пучок Р.

Интерференционная картина представляет собой чередование прямых полос, равноудаленных друг от друга. Такая картина также будет соответствовать высокой однородности показателя преломления в исследуемом кристалле. Измерение однородности показателя преломления (Δn) по отклонению полученных интерференционных линий на неоднородностях образца. Ширина полосы определяется с точностью 1 / 10 линии. Отсюда следует, что:

$$h \cdot \Delta n = \lambda / 10 \quad (2)$$

где h – толщина исследуемого кристалла, Δn – изменение показателя преломления.

Электронный парамагнитный резонанс

Спектры ЭПР были зарегистрированы на спектрометре Bruker ESP300 в X-диапазоне с использованием резонатора ER4102ST (рабочая частота 9,3-9,8 ГГц). в стационарном режиме. Контроль изменяемой индукции магнитного поля осуществлялся с точностью не хуже 0,01 мТл. Измерения были произведены при

температуре 10 К с использованием гелиевого проточного криостата Oxford ESR9 и контроллера температуры ИТС 4 (Oxford Instruments).

Спектры комбинационного рассеяния

Были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния образцов в диапазоне до 1500 см^{-1} с использованием непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 нм на установке рамановской микроскопии производства компании NT-MDT.

Спектры и кинетика люминесценции

На рисунке 18 представлена схема для регистрации спектров люминесценции. Эксперимент был разработан и осуществлен соискателем и нашел отражение в квалификационной работе [69]. Исследования методами оптической спектроскопии проводились с использованием монохроматоров МДР-23 и МДР-3, а также фотоумножителя ФЭУ-100. Кинетики люминесценции были записаны цифровым осциллографом Tektronix DPO7354 с полосой пропускания 3,5 ГГц и 8-битным динамическим диапазоном. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением 4-й гармоники лазера YAG:Nd с модуляцией добротности, длина волны 266 нм, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 10 Гц (производитель Lotis ТП), а также излучением 3-й гармоники перестраиваемого лазера Ti:Sa - Ti:Al₂O₃ (производитель Lotis ТП). Частота импульса составляла 10 Гц с длительностью 10 нс, что меньше характерного времени жизни возбужденного 5d-состояния для ионов Ce³⁺. Временная характеристика регистрирующей системы на основе монохроматора МДР-23 со скоростным фотоэлектронным умножителем (ФЭУ-100) составляет 6 нс.

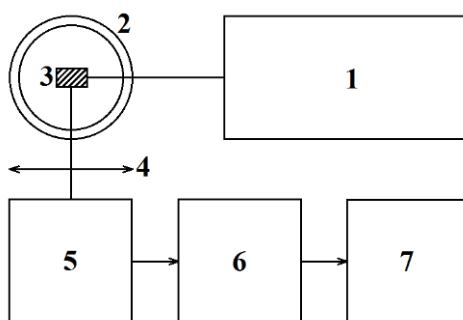


Рисунок 18 – Иллюстрация экспериментальной установки для регистрации спектров люминесценции. 1-лазер, 2-гелиевый криостат, 3-образец, 4-фокусирующая линза, 5-монохроматор МДР-23 для записи спектра люминесценции / осциллограф Tektronix для регистрации кинетики люминесценции, 6-ФЭУ, 7-Компьютер.

Для работы в УФ области спектра была использована дифракционная решетка 1200 штрихов на мм. Сканирование монохроматора осуществлялось с помощью компьютера с синхронизацией от импульсов излучения возбуждения, включая регистрацию сигнала ФЭУ в зависимости от развертки монохроматора.

При записи спектров люминесценции в различных поляризациях в схему (рис. 18) также добавлялась призма Глана.

Поглощение света

Были исследованы спектральные характеристики пропускания ультрафиолетового света. Эксперимент был разработан и осуществлен соискателем и нашел отражение в квалификационной работе [69]. На рисунке 19 представлена блок-схема эксперимента по регистрации спектров поглощения.

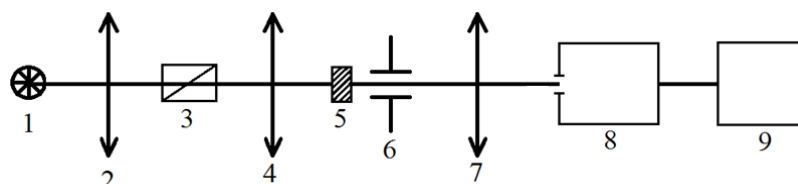


Рисунок 19 – Схема экспериментальной установки для записи спектров поглощения: 1-УФ лампа (ДРГС-12), 2,4,7-фокусирующая линза, 3-призма Глана, 5-исследуемый образец, 6-диафрагма шириной 2-3 мм, 8-спектрометр Stellarnet, 9-Компьютер.

Регистрация спектров поглощения в различных поляризациях производилась с использованием призмы Глана, которая применялась в качестве поляризатора света широкополосного источника. Фокусные расстояния линз составляли 7,5 см. Запись производилась спектрометром Stellarnet с частотным диапазоном 200-1100 нм и разрешением не меньше 1 нм.

Масс-спектрометрия

Исследования элементного состава образцов проводились на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия). Навеска исследуемого образца массой 100 мг взвешивалась в тefлоновом автоклаве на аналитических весах с точностью 0,1 мг. В автоклав дозаторами добавлялись 3 мл концентрированной соляной кислоты (38% HCl, ОСЧ), 1,5 мл плавиковой кислоты (38% HF, ОСЧ) и 1,5 мл концентрированной азотной кислоты (68% HNO₃, ОСЧ). Перед использованием кислоты проходили дополнительную очистку. Для учета фона была подготовлена смесь кислот без образца. Герметично закрытые тefлоновые автоклавы помещались в печь микроволнового разложения Ethos up (Milestone, Италия), в которой образцы разогревались до 210°C в течение 40 минут и выдерживались при этой температуре 30 минут.

После этого проводилось добавление 15 мл 4,5% раствора борной кислоты для образования комплексов и перевода в раствор фторидов редкоземельных элементов, которые являются нерастворимыми в воде. Автоклавы нагревались до 170°C в течение 30 минут и выдерживались при этой температуре 30 минут.

После охлаждения автоклавов полученный раствор количественно переносился в пробирку и доводился до 50 мл деионизированной водой. Отбиралась аликвота 500 мкл полученного раствора и разбавлялась деионизированной водой до 10мл с добавлением внутреннего стандарта In с конечной концентрацией 5 ppb и добавлением соляной кислоты с конечным содержанием всех кислот в растворе равным 2%.

Полученный раствор анализировался на масс-спектрометре, предварительно откалиброванном с помощью мультиэлементных стандартов с концентрацией в диапазоне от 1 до 100 ppb каждого элемента.

Полученные значения концентраций пересчитывались на исходную концентрацию с учетом пустого образца, навески и разбавления раствора.

Усиление света

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”, схема которого показана на рисунке 20.

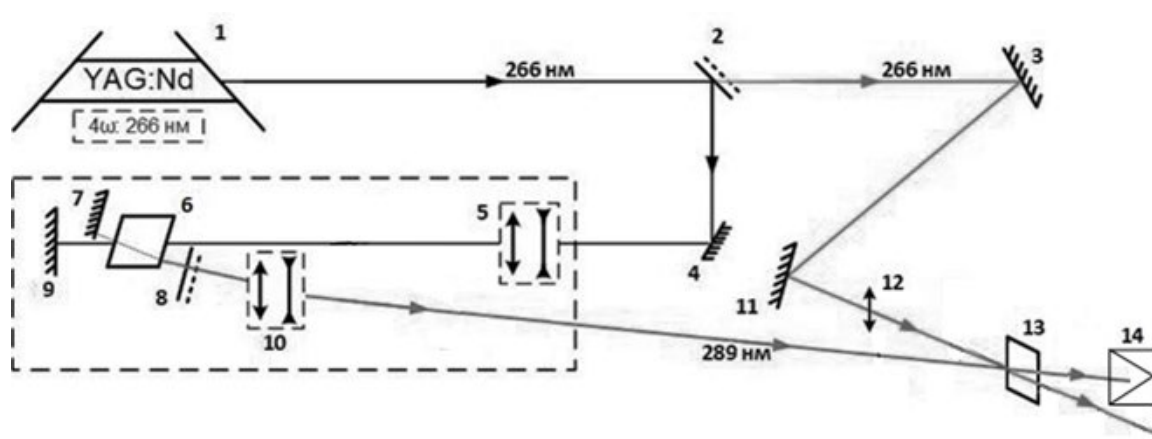


Рисунок 20 - Схема экспериментальной установки. В составе: 1- лазер YAG:Nd; 2 - спектроделитель; 3, 4, 7, 9, 11 – зеркала коэффициентом отражения $R = 100\%$; 5, 10 – телескоп; 8 - зеркало с $R=65\%$, 6 – кристалл LiCAF: Ce^{3+} , 12 - длиннофокусные линзы, 13 – кристалл LiSCAF: Ce^{3+} , 14 – измеритель мощности.

Идея этого метода заключается в накачке исследуемого материала, то есть создании инверсной населенности и активной среды, и зондировании пробным излучением с длиной волны, соответствующей ожидаемому диапазону длин волн усиления света. В настоящей работе в качестве накачки служило излучение 4-ой гармоники лазера Nd: YAG (Solar LS). При этом излучение этого лазера делилось таким образом, что часть использовалась в качестве накачки лазера на LiCAF: Ce^{3+} ,

излучение которого являлось зондирующим для исследуемых активных сред. Накачка и зондирование производились по продольной схеме, а именно, пучки накачки и зондирования заводились в исследуемые кристаллы под небольшим углом друг к другу. Плотность энергии излучения накачки на поверхности исследуемых кристаллов составила $0,06 \text{ Дж/см}^2$, длина волны излучения зондирования – 287 нм , плотность энергии излучения зондирования – $0,02 \text{ Дж/см}^2$.

Лазерная генерация

Схема лазерного резонатора для настоящей работы показана на рисунке 21.

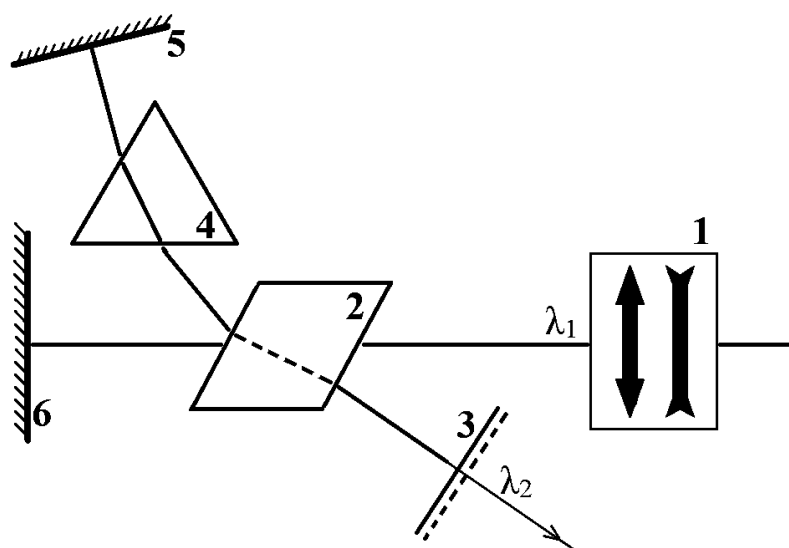


Рисунок 21 – Лазерный резонатор для эксперимента по исследованию диапазона перестройки длины волны лазерной генерации. λ_1 -266 нм, λ_2 -281÷312 нм, 1 – телескоп, 2 - исследуемая активная среда, 3 - выходное зеркало с коэффициентом отражения 60%, 4 - призма, 5,6 - глухое зеркало.

Излучение накачки коллимировалось телескопом 1 до диаметра пучка около 2 мм. Резонатор был образован плоскими зеркалами 3 и 5, имеющими спектральную характеристику отражения, соответствующую диапазону длин волн люминесценции кристалла LiCAF: Ce^{3+} . Активные элементы накачивались лазерным излучением 4 й гармоники YAG: Nd-лазера на длине волны 266 нм с длительностью импульса 10 нс и частотой следования импульсов 10 Гц. Рабочие окна активного элемента LiCAF: Ce^{3+} (2 на рисунке 21) были установлены под

углом Брюстера относительно оси резонатора. Накачка и лазерная генерация соответствовали π -поляризации по отношению к активному элементу. Накачка осуществлялась по продольной схеме. Длина оптического пути в кристалле LiCAF: Ce³⁺ составляла 8 мм.

Для экспериментов с перестройкой длины волны в резонатор включалась равнобедренная призма из плавного кварца 4 в качестве диспергирующего элемента. Зеркало 6 служило для возврата в активную среду излучения накачки, прошедшего через кристалл.

ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

3.1. Дифрактометрия

На рисунке 22 представлены данные рентгенофазового анализа (РФА) в виде дифрактограмм порошков $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%), записанных методом рентгеновской порошковой дифрактометрии при комнатной температуре.

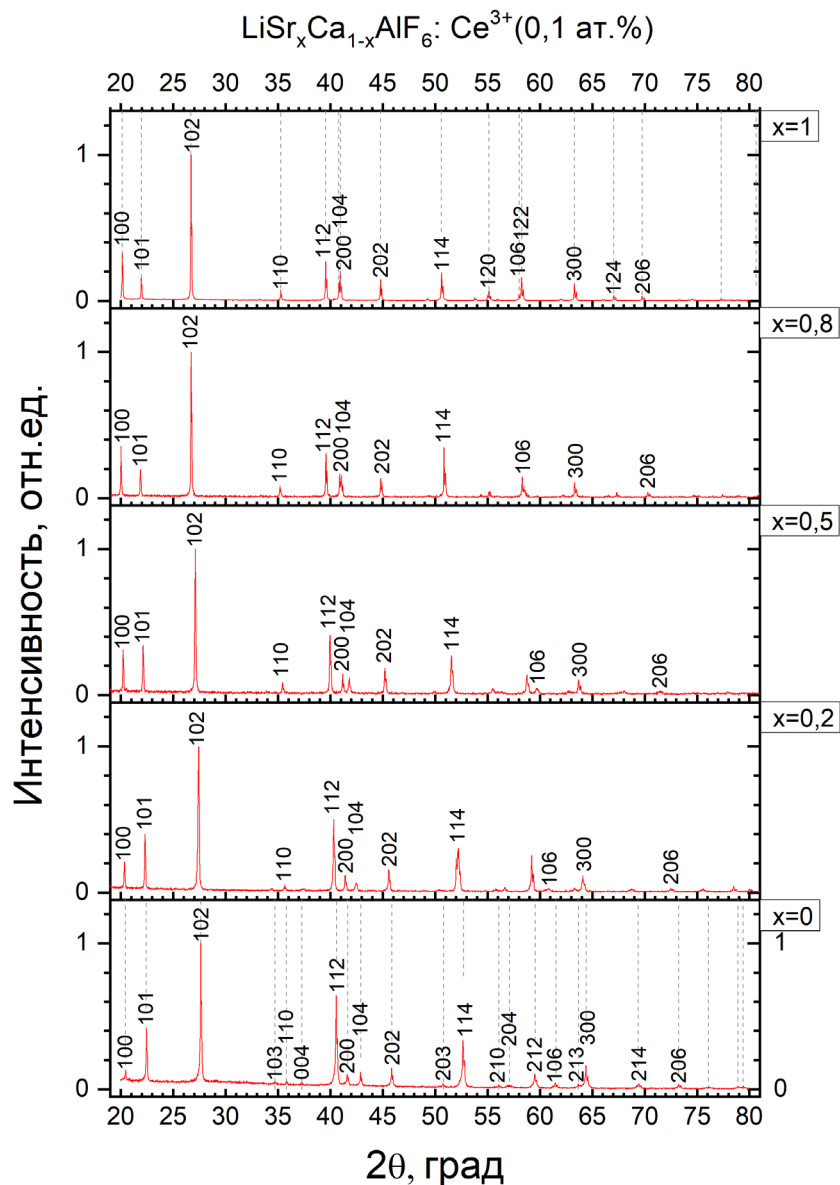


Рисунок 22 – Картины рентгеновской дифракции порошкообразных образцов, изготовленных из выращенных методом Бриджмена монокристаллов серии $\text{LiSCAF}: \text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%). Для сравнения пунктирными линиями представлены эталонные линии данных РФА для LiCAF (00-043-1481) и для LiSAF (00-048-1640).

Общая картина распределения рефлексов и относительных интенсивностей соответствует известным из литературы данным [20] для серии LiCAF-LiSAF. В образцах кристаллов твердых растворов LiSCAF дополнительные фазы обнаружены не были. Значения углов, на которых наблюдаются дифракционные максимумы, изменяются с вариацией катионного состава монотонно.

Дифрактограммы были проиндексированы в соответствии с плоскостями hkl , что позволило рассчитать значения параметров решетки. Расчет параметров производился по методике, указанной в [70]. Для расчета параметров были выбраны 12 рефлексов (hkl 100, 101, 102, 110, 112, 200, 104, 202, 114, 100, 300, 206), для которых были получены соответствующие межплоскостные расстояния. Зависимости полученных в итоге значений параметров решетки a и c от соотношения Sr^{2+} / Ca^{2+} представлены на рисунке 23.

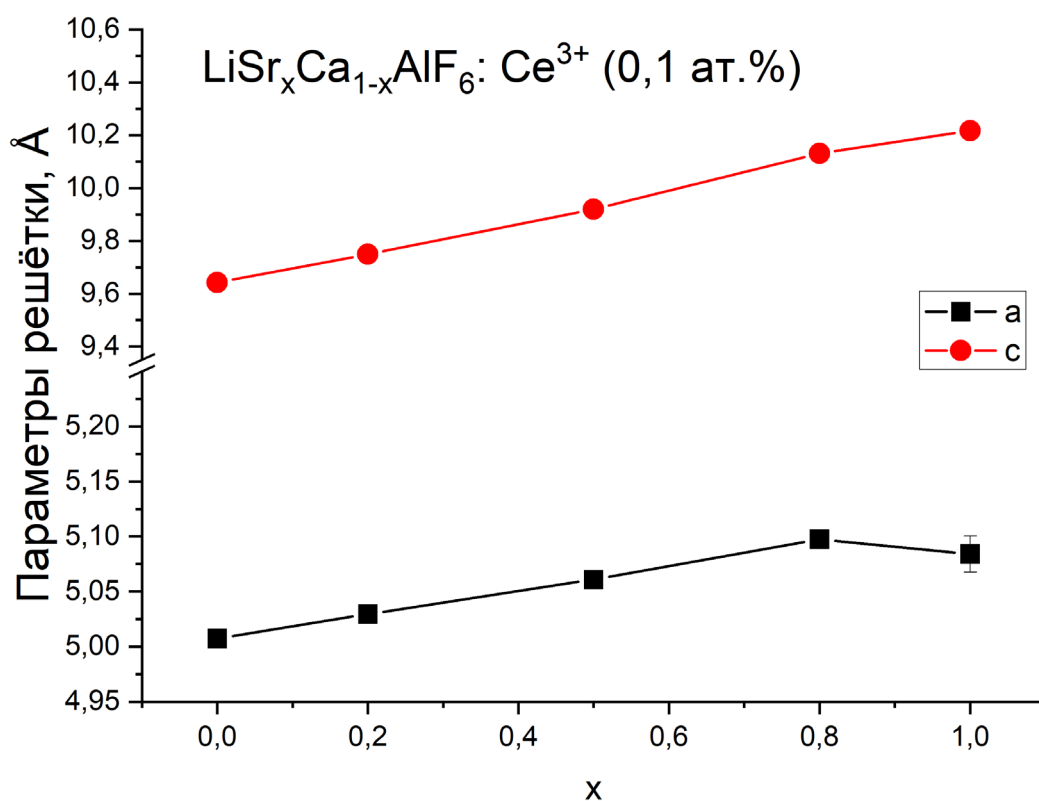


Рисунок 23 – Значения параметров решетки в зависимости от соотношения содержания Sr^{2+} / Ca^{2+} для серии кристаллов твердых растворов $LiSr_xCa_{1-x}AlF_6: Ce^{3+}$ (0,1 ат.%). Доверительный интервал соответствует размеру точки, кроме $x=1$, для параметра решетки a .

Заметно, что значения параметров решетки изменяются монотонно, что, в свою очередь, подтверждает получение гомологического ряда с одинаковой кристаллической структурой.

Для образца $\text{LiCa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlF}_6$ со значением $x = 0,8$ наблюдается отклонение от закона Вегарда, проявляющееся в положительном отклонении параметров кристаллической решетки от линейного тренда с максимальным значением $\Delta a \approx +0,553\%$ при $x \approx 0,8$ и $\Delta c \approx +0,275\%$. Наиболее вероятно, это свидетельствует о наличии внутреннего упругого напряжения и возможного микрофазового расслоения в критической области твердого раствора. Такое поведение типично для асимметричных двухкомпонентных систем, где крайние фазы имеют несовместимые структурные параметры, а промежуточные составы испытывают конкуренцию между двумя структурными оптимумами [71,72]. В данном случае разница в ионных радиусах между Ca^{2+} ($r = 1,00 \text{ \AA}$) и Sr^{2+} ($r = 1,18 \text{ \AA}$) составляет 18%, что создает значительное структурное несоответствие между матрицами LiCAF и LiSAF. Этот механизм согласуется с теорией спинодального разложения [73] и внутреннего напряжения в твердых растворах. Однако в целом это не повлияло на результаты работы. Физические характеристики образцов выращенного гомологического ряда, например, положения рефлексов рентгеновской дифракции, и как будет показано далее, спектроскопические характеристики, изменяются монотонно, а дополнительных кристаллических фаз обнаружено не было.

Для проведения ЭПР экспериментов и исследования характеристик различных примесных центров ионов церия в матрице LiSCAF, был выращен твердый раствор с соотношением $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = 50 / 50$ и низкой концентрацией церия, а именно 0,05 ат.%, (рентгеновская дифрактограмма кристалла представлена на рисунке 24).

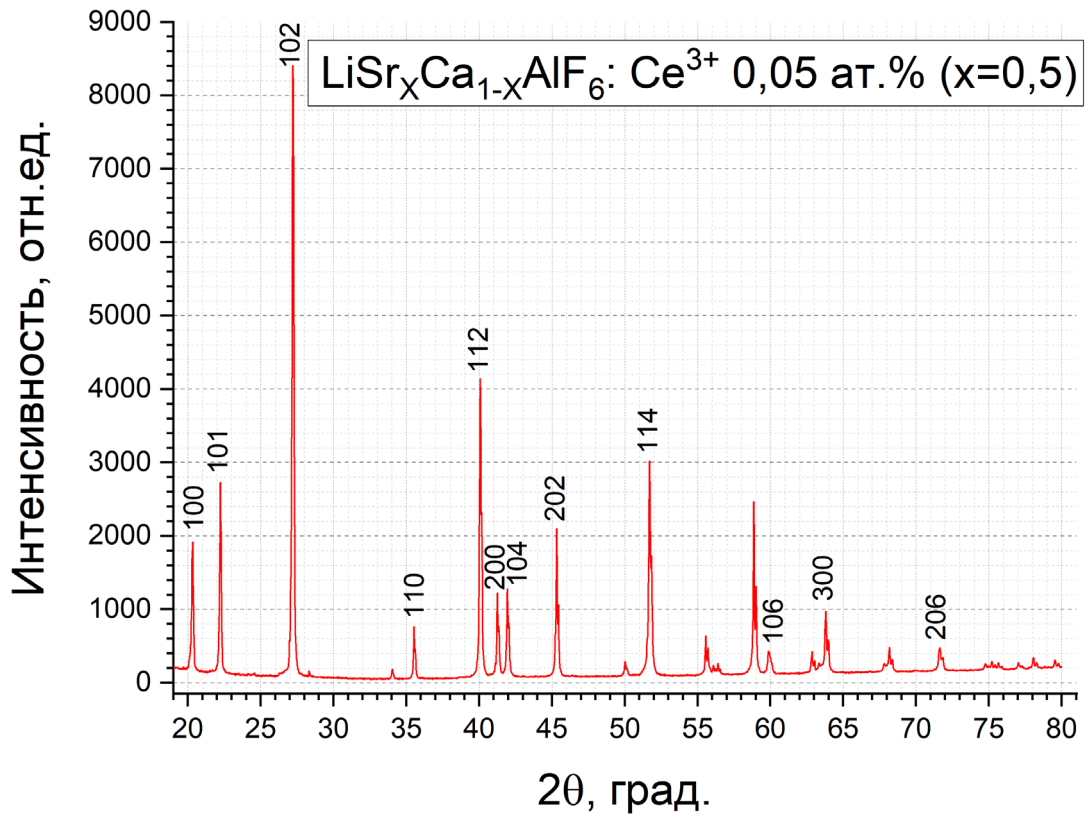


Рисунок 24 – Дифрактограмма LiSCAF с соотношением $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = 50 / 50$.

3.2. Дополнительная термообработка выращенных кристаллов

В процессе получения кристаллов высокого оптического качества имеют место следующие сложности. При определенных условиях выращивания в кристаллах LiCAF могут наблюдаться центры рассеяния [74]. В настоящей работе в кристаллах также были обнаружены подобные дефекты. Их наличие и свойства изучались по рассеянию коллимированного светового пучка с длиной волны 532 нм (Рисунок 25). Интенсивность рассеяния зависела от угла прохождения лазерного луча через кристалл относительно кристаллографической оси c . В соответствии с литературными данными подобные дефекты могут быть устранены с помощью процедуры дополнительной термообработки (отжига) выращенных кристаллов. Сохранить целостность кристалла при выполнении этой процедуры позволил вновь разработанный нами узел нагревателя с равномерным распределением температуры по высоте нагревательного элемента. Результат был получен автором диссертации и нашел отражение в квалификационной работе [67].

Процедура отжига заключалась в выдержке кристалла при температуре на 15 градусов ниже температуры плавления в атмосфере высокочистого аргона и продуктов разложения тефлона в течение 24 часов. Нагрев и охлаждение осуществлялись со скоростью 50 градусов в час. В результате удалось добиться значительного улучшения оптического качества кристаллов, рассеяние в среднем уменьшилось по интенсивности и стало равномерным по направлениям (Рисунок 25).

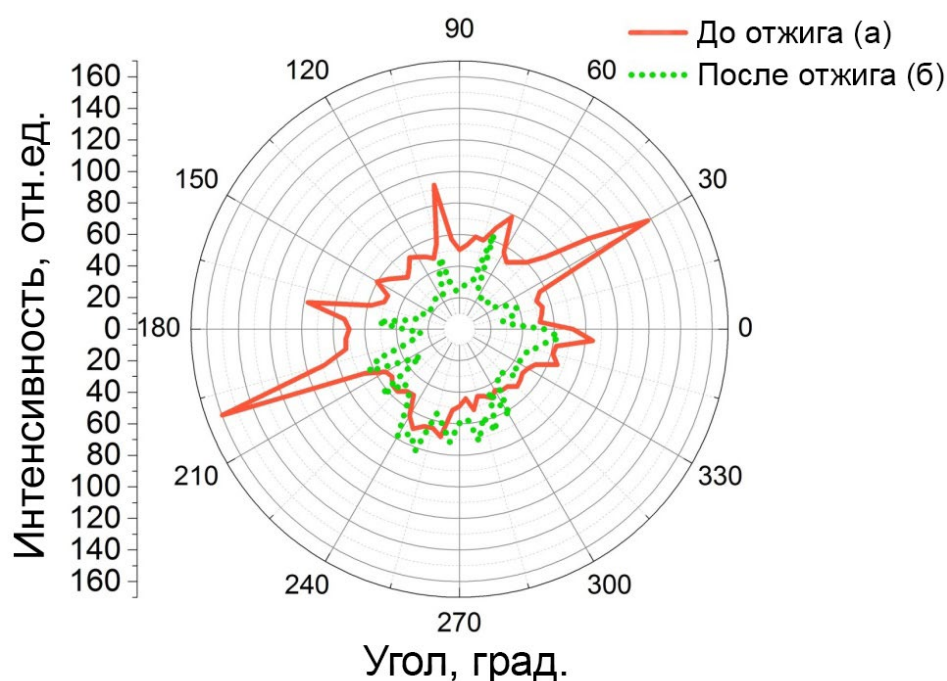


Рисунок 25 – Зависимость углового рассеяния для образца LiCAF: Ce³⁺: а) до отжига; б) после отжига.

3.3. Исследование однородности показателя преломления

Для улучшения качества получаемых кристаллов были проведены исследования по оптимизации состава исходной шихты с учетом потерь на испарение более летучих компонент. В ходе приготовления шихты компоненты LiF и AlF₃ закладывались с небольшим избытком (~10 вес.%). При этом предполагается, что LiF и AlF₃ испаряются одинаково. Был подобран оптимальный состав LiCa_{0,92}AlF₆. На рисунке 26б представлена интерферограмма кристалла

LiCAF (более отчетливая интерференционная картина, с более ровными полосами) с оптимальным соотношением исходных компонент шихты.

Ниже приведены результаты исследования оптического качества полученных кристаллов с помощью интерферометра Жамена (Рисунок 26).

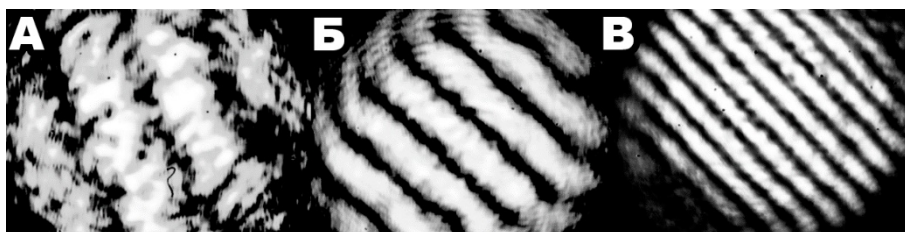


Рисунок 26 – Интерференционная картина для:

(А) кристалла LiCAF, выращенного из шихты стехиометрического состава,
 (Б) кристалла LiCAF, выращенного из шихты оптимизированного состава,
 (В) кристалла LiCAF, выращенного из шихты оптимизированного состава с последующим отжигом.

Как видно из рисунка 26а, интерференционная картина нечеткая, интерференционные полосы размыты и искривлены. Это свидетельствует об искажении волнового фронта внутри кристаллического образца, следовательно, о неудовлетворительном качестве полученного кристалла. Из рисунка 26в, интерференционная картина состоит из ровных интерференционных полос, что свидетельствует о высокой оптической однородности кристаллического образца (Δn не хуже $1,2 \cdot 10^{-5}$).

На рисунке 27 представлена интерференционная картина для кристалла LiCAF: Ce³⁺ (1,2 ат.%) оптимального состава после отжига.

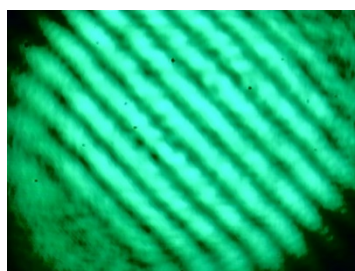


Рисунок 27 – Интерференционная картина для кристалла LiCAF: Ce³⁺ (1,2 ат.%) после отжига.

Интерференционные полосы являются ровными, из этого можно сделать вывод, что образец является однородным по показателю преломления.

Данные эксперименты были проведены для всего семейства кристаллов твердых растворов LiSCAF. Во всех случаях наблюдалась похожая тенденция. Примечателен тот факт, что в стронций-содержащих образцах наблюдается существенное улучшение оптического качества без необходимости проведения процедуры отжига, что подчеркивает преимущество твердых растворов по сравнению с исходными кристаллами.

3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в кристаллах

LiSr_xCa_{1-x}AlF₆: Ce³⁺

Исходные образцы твердых растворов представляли из себя кристаллические булы длиной 30 мм с величиной непрозрачной поликристаллической области в конце кристаллизации булы не более 10% от всей длины материала. Образцы для исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния представляли собой диски с диаметром 8 мм и толщиной 10 мм и были вырезаны из одного и того же участка кристаллизованной части булы, расположенного в 10 мм от границы между прозрачной и непрозрачной частями кристаллической булы и 10 мм от начала кристаллизации. При исследовании методом спектроскопии комбинационного рассеяния все образцы устанавливались единообразно, так, чтобы излучение возбуждения падало на плоскость, в которой лежали кристаллографические оси **a** и **c**. Сигнал рассеяния регистрировался в неполяризованном свете.

Результаты представлены на рисунке 28. 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 [24-26]. Учитывая, что регистрация спектров производилась в неполяризованном свете, на спектрах мы должны были наблюдать линии, соответствующие поляризациям а-а и с-с. Наиболее интенсивной является

линия, соответствующая моде колебания октаэдра AlF_6 с энергиями 565 см^{-1} для LiCAF и 562 см^{-1} для LiSAF .

Три моды A_{1g} , как известно из литературы, соответствуют «дышащим модам» т.е. симметричным колебаниям координационных полиэдров (в англоязычной литературе *breathing modes*) октаэдров CaF_6 , AlF_6 , и LiF_6 [24]. Моды E_g , приведенные в таблице 6, характеризуются как искажением октаэдров фтора, так и движением ионов Li и Al в центре октаэдров в плоскости $c-c$ [24].

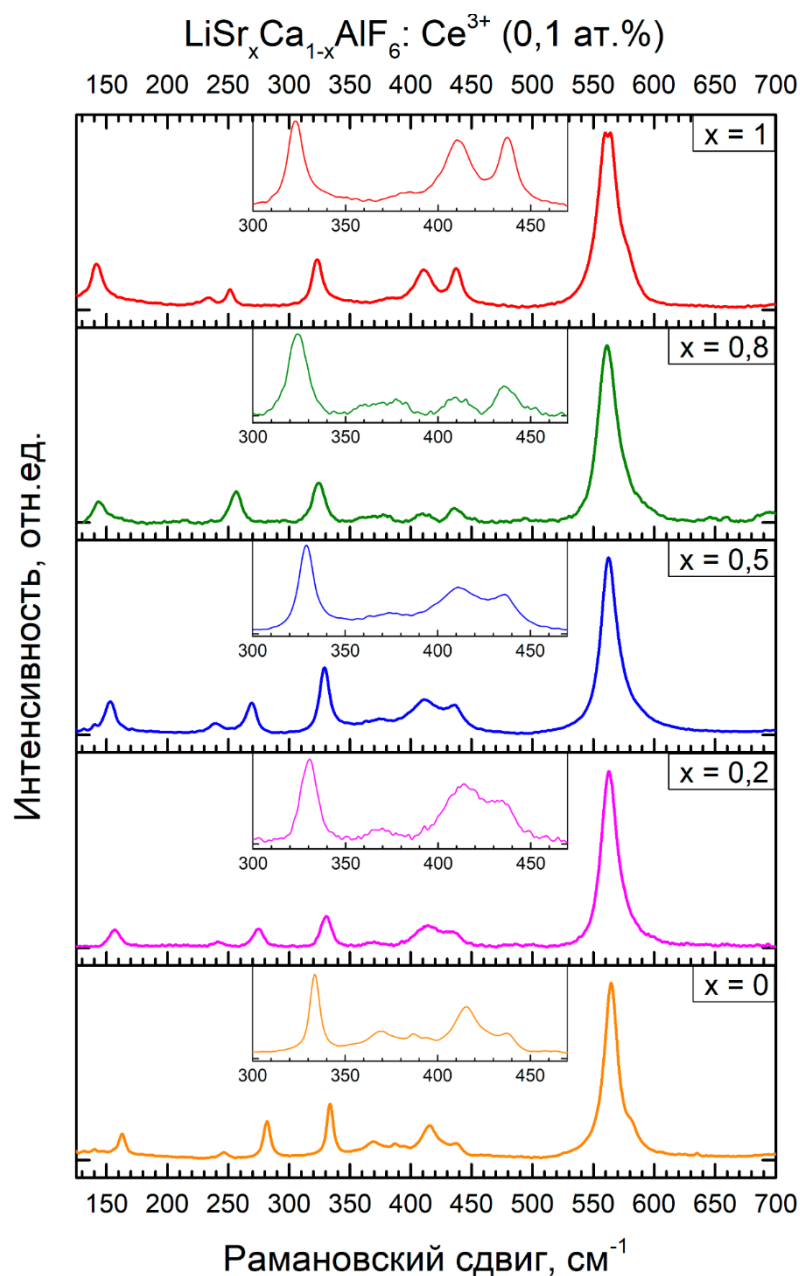


Рисунок 28 – Спектры комбинационного рассеяния образцов серий $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$, активированных ионами Ce^{3+} с концентрацией 0,1 ат.%.

Таблица 6. Сравнение положений центров линий комбинационного рассеяния, полученных в настоящем эксперименте и найденных в литературе [24-26].

	LiCAF		LiSAF	
	Литература, см ⁻¹	Настоящая работа, см ⁻¹	Литература, см ⁻¹	Настоящая работа, см ⁻¹
с-с, A _{1g}	282	282	251	252
	368	369	382	385
	564	565	561	562
а-а, E _g	162	163	142	142
	246	246	233	234
	333	334	322	323
	414	416	410	410
	436	437	436	437
	581	581	576	576

При переходе от LiCAF к LiSAF по данным, полученным из спектров комбинационного рассеяния для серии твердых растворов (Рисунок 29), для мод A_{1g} видно, что положения центров линий, соответствующих модам октаэдров AlF₆ и LiF₆ монотонно изменяют свое положение. В случае с анализом положений центров линий для мод A_{1g}, соответствующих модам октаэдров CaF₆ и SrF₆, наблюдалась линия неправильной формы, обусловленная суперпозицией линий поляризаций а-а и с-с в области 369-385 см⁻¹ (Рисунок 28).

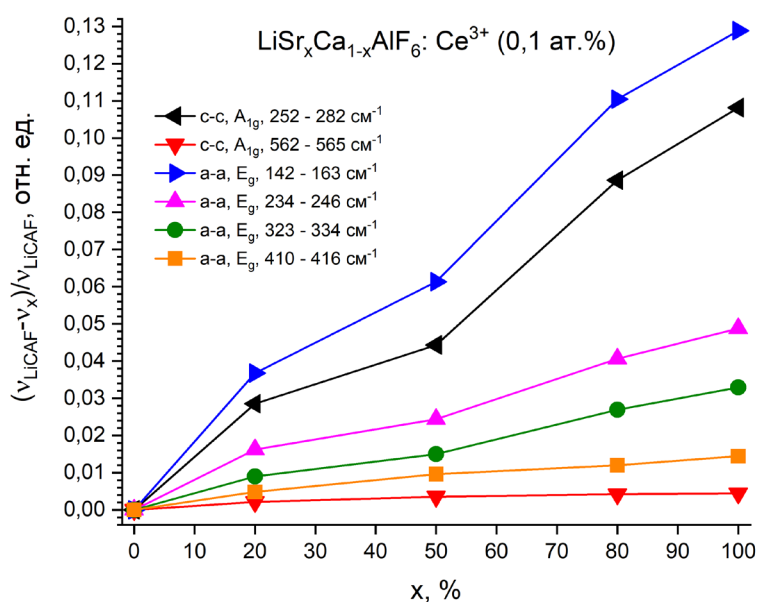


Рисунок 29 - Изменение положения линий спектра комбинационного рассеяния в зависимости от x в твердых растворах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%).

При переходе от LiCAF к LiSAF интенсивности линий, соответствующих модам октаэдров CaF_6 и SrF_6 , увеличиваются при значениях x , близких к крайним составам матрицы гомологического ряда LiCAF и LiSAF соответственно. Изменение положений конкретных максимумов самих линий, соответствующих модам октаэдров CaF_6 и SrF_6 , экспериментально установлено не было. В то же время, для всех положений центров линий, соответствующих моде E_g кроме линии с положением центра на 437 см^{-1} заметен сдвиг в область малых энергий (Рисунок 29) при переходе от LiCAF к LiSAF. Положения центров линий в твердых растворах с различным значением x при переходе от LiCAF к LiSAF в диапазоне $576\text{-}581 \text{ см}^{-1}$, к сожалению, не удалось определить. Так как регистрация осуществлялась в неполяризованном свете, положения центров линий мод E_g и A_{1g} , соответствующих моде октаэдра AlF_6 , расположились близко друг к другу, образуя суперпозицию. Для некрайних составов матрицы твердых растворов LiSCAF данная линия является более симметричной. Активация ионами Ce^{3+} , по-видимому, не вносит заметных на уровне погрешности настоящего эксперимента изменений. В целом для некоторых линий обнаружена тенденция к изменению частот колебаний в сторону уменьшения, что может быть обусловлено различной массой

катионов Ca / Sr и изменением степени ковалентности при замещении кальция на стронций. Все установленные монотонные изменения положений максимумов линий при переходе по гомологическому ряду твердых растворов лишней раз свидетельствуют об образовании монокристаллов одинаковой структуры, что в свою очередь подтверждает приведенные ранее результаты рентгеновской дифрактометрии.

3.5. Теплопроводность кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$

Теплопроводность изучалась в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси *c*. Измерения теплопроводности для образца твердого раствора $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6$ были осуществлены впервые. Результаты измерения теплопроводности λ (Т) представлены на рисунке 30. Информация об образцах эксперимента указана в таблице 7.

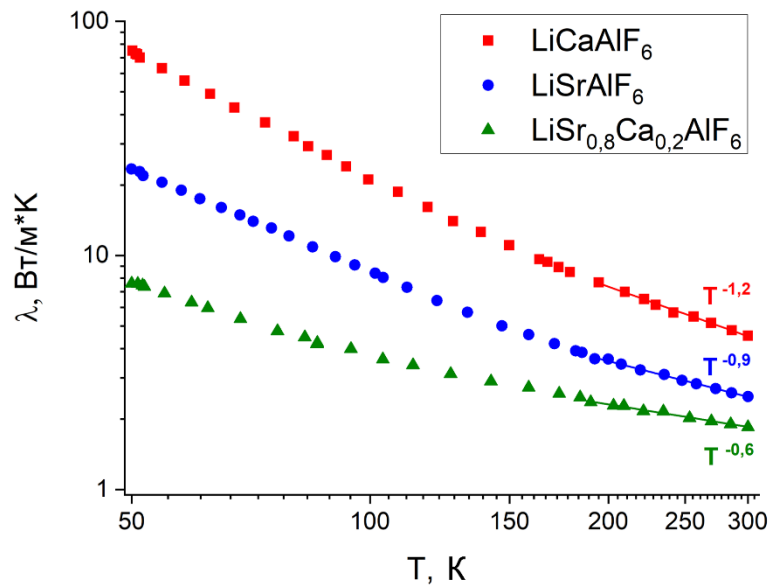


Рисунок 30 – Температурная зависимость теплопроводности кристаллов: LiCaAlF_6 ; LiSrAlF_6 ; $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6$; LiSrAlF_6 . Доверительный интервал соответствует размеру точки.

Как показано на Рисунке 30 диапазон изменения значения теплопроводности в исследованном температурном интервале составил для LiSrAlF_6 чуть менее и для LiCaAlF_6 чуть более, чем порядок величины. Кристаллические матрицы обычно характеризуются более широким диапазоном.

Таблица 7. Размеры номинально чистых кристаллов для измерения теплопроводности.

Кристалл	Диаметр или сечение, мм	Длина, мм
LiCAF	8	17
LiSAF	10	19
LiSr _{0,8} Ca _{0,2} AlF ₆	7×6	19

В целом, следует ожидать сравнительно малых значений теплопроводности лазерных кристаллов на основе данных матриц. Действительно, при комнатной температуре величины теплопроводности составили 2,5 Вт/(м·К) для LiSAF и 4,5 Вт/(м·К) для LiCAF. Такую теплопроводность можно классифицировать, соответственно, как низкую и среднюю, при этом температурная зависимость теплопроводности в области T=300 К ($\lambda(T) \sim T^{-1.2}$ для LiCAF и $\lambda(T) \sim T^{-0.9}$ для LiSAF) всё же является значительной. Результаты получены автором диссертации и нашли отражение в квалификационной работе [69].

Различная масса катионов кальция и стронция может определять более низкую теплопроводность кристалла LiSAF по сравнению с LiCAF. Данный случай аналогичен результатам, полученным на кристаллах фторидов кальция CaF₂ и стронция SrF₂ [75]. Зависимость для образца LiSr_{0,8}Ca_{0,2}AlF₆ не отличалась по характеру от крайних точек, но величина теплопроводности оказалась меньше (1,9 Вт/(м·К)), что было ожидаемым для твердого раствора. Различия в значениях теплопроводности проявляются в большей степени при более низких температурах. Это известный эффект при внесении примесей, обусловленный рассеянием фононов на дефектах массы [76]. Положительным результатом можно считать меньшую зависимость величины теплопроводности от температуры ($\lambda(T) \sim T^{-0.6}$ в области T=300 К). Паразитные термо-оптические явления будут проявлены в меньшей степени.

ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

4.1. Спектроскопия поглощения света кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

Зарегистрированные спектры поглощения образцов монокристаллов твердых растворов LiSCAF , активированных ионами Ce^{3+} с номинальной концентрацией 1 ат.%, представлены на рисунке 31а. Наблюдаемые спектры являются характерными для кристаллов кольквириита, активированных ионами церия [46]. Переходы с основного состояния 4f-конфигурации на наиболее низкоэнергетическое состояние 5d-конфигурации ионов Ce^{3+} обуславливают колебательно-уширенную полосу поглощения в диапазоне от 250 нм до 275 нм. Заметно, что для монокристалла твердого раствора $\text{LiCa}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ (номинальная концентрация церия 1 ат.%) значение максимума коэффициента поглощения превышает такое значение для монокристалла $\text{LiCAF}: \text{Ce}^{3+}$, а также, превышает известные из литературы значения коэффициента поглощения света для твердых растворов $\text{LiSCAF}: \text{Ce}^{3+}$ [41]. Кроме того, на рисунке 31б наблюдаемая полоса является заметно несимметричной. Результат был получен соискателем и нашел отражение в квалификационной работе [67]. Следует отметить, что в соответствии с литературой, наблюдаемая широкая полоса поглощения представляет собой суперпозицию трех спектров поглощения, соответствующих переходам трех типов центров [64].

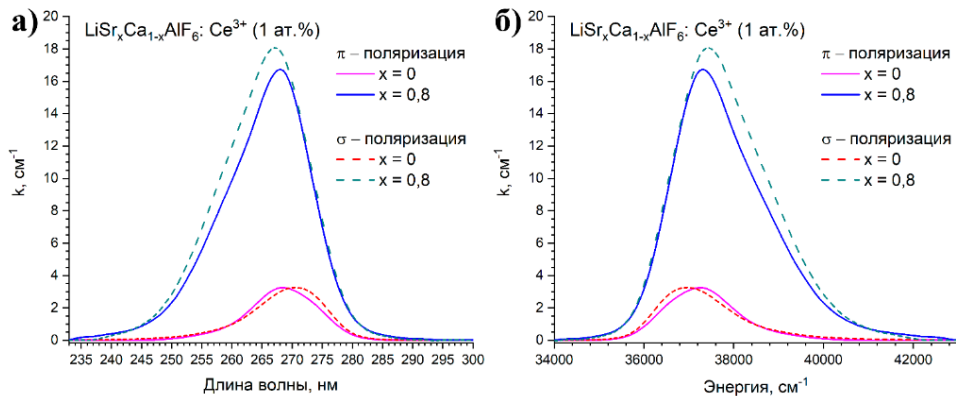


Рисунок 31 – Коэффициент поглощения кристаллов твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ (1 ат.%) : а) в зависимости от длины волны; б) в зависимости от энергии.

Подобрав оптимальный химический состав, а также оптимальные условия для роста кольквириитов методом Бриджмена, была выращена серия кристаллов твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ с номинальной концентрацией церия 0,1 ат.%. Как это было описано в главе 3.4, выращенные образцы твердых растворов представляли из себя кристаллические булы длиной 30 мм с величиной непрозрачной поликристаллической области в конце кристаллизации булы не более 10% от всей длины материала. Именно для образцов этой серии были получены данные рентгенофазового исследования, комбинационного рассеяния, теплопроводности, интерферометрии. Образцы для исследований были ориентированы с помощью поляризационного микроскопа ЛОМО-ХРЛ2 и представляли собой диски с диаметром 8 мм и толщиной 10 мм. Зарегистрированные для этой серии кристаллов твердых растворов спектры поглощения представлены на Рисунке 32 а, б. Спектры были зарегистрированы в двух поляризациях с учетом оптической анизотропии свойств образцов. Образцы были вырезаны из одного и того же участка кристаллизованной части булы, расположенного в 10 мм от границы между прозрачной и непрозрачной частями кристаллической булы и 10 мм от начала кристаллизации.

В результате 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 у кристаллов LiCAF .

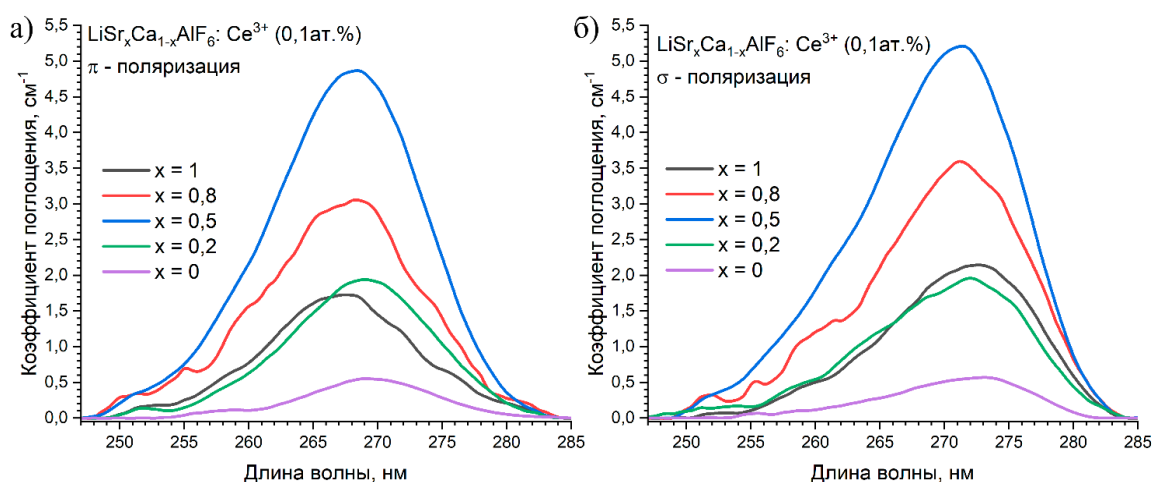


Рисунок 32 – Спектры поглощения $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (номинальная концентрация церия 0,1 ат.%) : а) в π -поляризации; б) в σ -поляризации.

На рисунке 33 представлена зависимость значения интегрального коэффициента поглощения ионов Ce^{3+} в диапазоне 245 нм-285 нм от линейной координаты кристаллизованной части вдоль направления кристаллизации булы LiCAF: Ce^{3+} (0,1 ат.%).

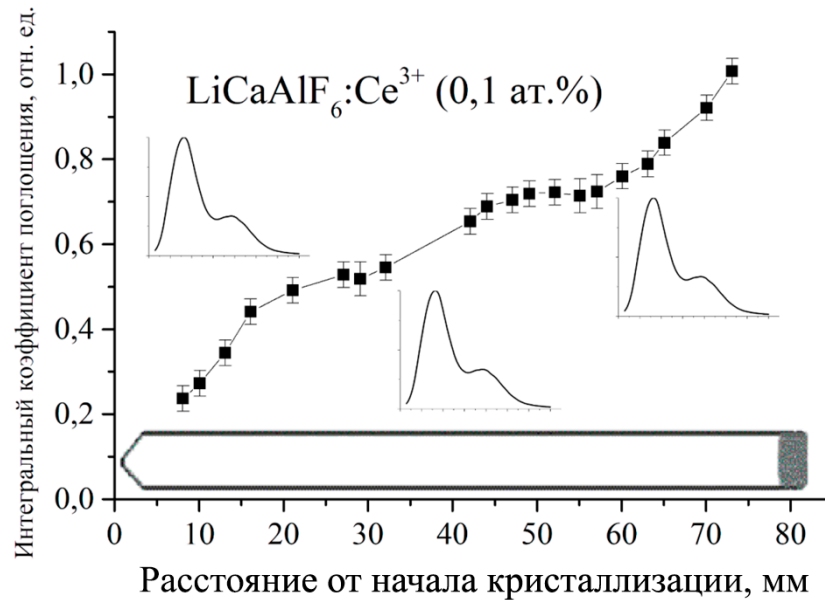


Рисунок 33 – Интегральный коэффициент поглощения LiCAF: Ce^{3+} (0,1 ат.%) в диапазоне 245 нм-285 нм в зависимости от линейной координаты кристаллизованной части. На врезках показаны формы спектров люминесценции, зарегистрированных в соответствующих областях булы.

Значительный градиент коэффициента поглощения вдоль булы (Рисунок 33) свидетельствует о низком коэффициенте распределения ионов церия в матрице LiCAF . Форма спектра люминесценции (Рисунок 33) практически не менялась вдоль кристалла.

Для исследования распределения примеси кристаллы были разделены на 4 одинаковые части длиной 5 мм, которые соответствовали долям кристаллизованной части $g = 0,36; 0,5; 0,64; 0,78$ по распределению Галливера-Пфанна [61]. Первая исследуемая область расположилась на расстоянии 8 мм от старта кристаллизации, последняя на расстоянии 8 мм от конца кристаллизации. Общая длина кристалла составила 36 мм, длина непрозрачной части (шапки) составила 3 мм.

В литературе [60] были найдены следующие значения сечения поглощения, вычисленные из коэффициента поглощения, зарегистрированного на длине волны 266 нм: $\sigma_{\pi} = 7,5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ (π - поляризация), $\sigma_{\sigma} = 5,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ (σ - поляризация). Для обработки данных в вычислениях использовалось сечение поглощения и коэффициенты поглощения, вычисленные по формуле [60]:

$$k = \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot k_{\sigma} + k_{\pi}); \quad (3)$$

где k_{σ} и k_{π} - коэффициенты поглощения, полученные по данным спектров поглощения, зарегистрированных в σ и π поляризациях соответственно.

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot (2 \cdot \sigma_{\sigma} + \sigma_{\pi}) \quad (4)$$

Получили следующие значения сечения поглощения: $\sigma = 6,4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Это значение позволит сравнить полученные результаты с литературными данными [60], а также с полученными в ходе экспериментов ICP-MS данными, так как данных по отдельным поляризациям в литературе найти не удалось.

Были зарегистрированы спектры поглощения в нескольких точках по длине кристаллов LiCAF: Ce^{3+} (0,1 ат.% и 1,0 ат.%). Полученные коэффициенты поглощения на длине волны 266 нм, показаны в таблице 8.

Таблица 8. Коэффициенты поглощения Ce^{3+} в кристаллах LiCAF.

Концентрация Ce^{3+} в расплаве Доля кристаллизованной части	0,1 ат.%, σ - поляризация	1 ат.%, σ - поляризация	0,1 ат.%, π - поляризация	1 ат.%, π - поляризация
0,36	0,24	4,36	0,3	2,42
0,5	0,48	5,36	0,53	4,29
0,64	0,55	6,58	0,70	5,08
0,78	0,99	8,90	1,08	7,28

Была рассчитана концентрация Ce^{3+} в расплаве (не в области кристаллизации) по изначальной навеске исходной шихты по формуле:

$$C_0 = \frac{\rho \cdot N_A \cdot C}{\mu} \quad (5)$$

где ρ – плотность, N_A – число Авогадро, C – концентрация РЗИ, μ – сумма молярных масс компонентов допируемой матрицы.

Концентрация C_0 ионов Ce^{3+} для 0,1 ат.% соответствовала значению $0,0916 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, для 1,0 ат.% концентрация церия составила $0,92 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Реальная концентрация примеси C_s в кристалле была оценена на основе данных абсорбционной спектроскопии по формуле:

$$C_s = \frac{k_{\text{int}}}{\sigma_{\text{int}}} \quad (6)$$

где k_{int} – интегральный коэффициент поглощения, а σ_{int} – интегральное сечение поглощения. Эти величины были получены для полосы поглощения ионов Ce^{3+} в диапазоне длин волн от 240 нм до 300 нм. Полученные значения C_s представлены в таблице 9.

Таблица 9. Значения концентрации примеси Ce^{3+} в кристаллах LiCAF.

g	C_s (LiCAF: Ce^{3+} 0,1%), см^{-3}	C_s (LiCAF: Ce^{3+} 1,0%), см^{-3}
0,36	$4,12 \cdot 10^{16}$	$5,8 \cdot 10^{17}$
0,5	$8,52 \cdot 10^{16}$	$7,9 \cdot 10^{17}$
0,64	$8,63 \cdot 10^{16}$	$9,6 \cdot 10^{17}$
0,78	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{18}$

Кроме того, по данным абсорбционной спектроскопии в нескольких точках вдоль були кристалла можно оценить коэффициент распределения ионов Ce^{3+} по соотношению Галливера-Пфанна [61]. На рисунке 34 представлена зависимость отношения C_s/C_0 от доли кристаллизованной части g. Виден монотонный характер зависимости, реальная концентрация примеси C_s увеличивается от начала

кристаллизации к окончанию кристаллизации, что ожидаемо для данной кристаллической системы.

Далее была выполнена аппроксимация описанной зависимости по формуле [61]:

$$\frac{C_s}{C_0} = p \cdot (1 - g)^{p-1} \quad (7)$$

где, C_s – концентрация в кристалле, C_0 – концентрация в исходном расплаве, p – коэффициент распределения по результатам аппроксимации распределением Галивера Пфанна (варьируемый параметр), g – доля кристаллизованной части. Результаты аппроксимации представлены на рисунке 34.

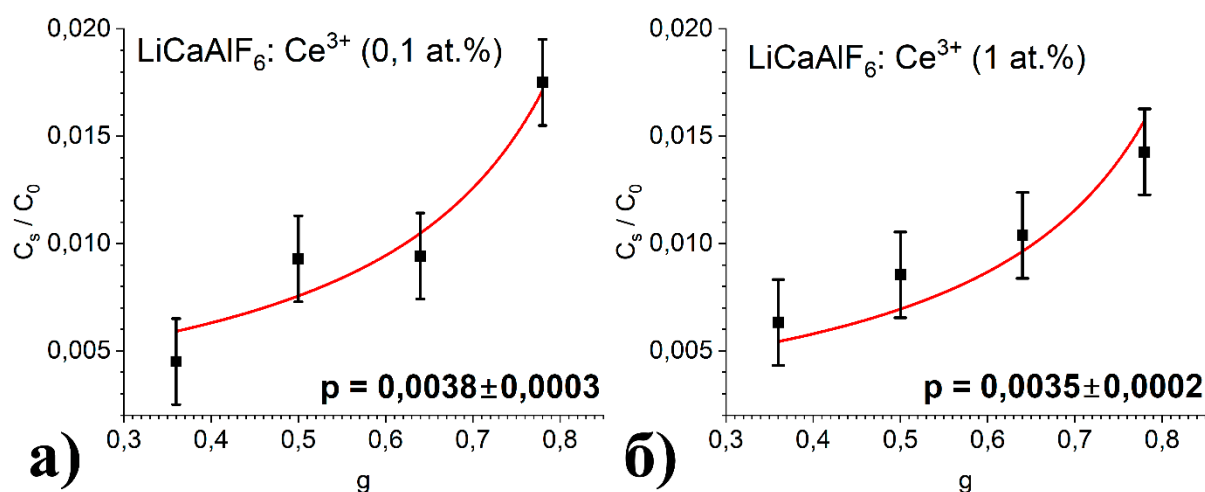


Рисунок 34. Отношения C_s/C_0 в кристаллах: а) $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%); б) $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ (1,0 ат.%), полученные в зависимости от доли кристаллизованной части по результатам оптической спектроскопии, а также результаты аппроксимации распределением Галливера Пфанна.

Представленные на рисунке 34 результаты аппроксимации показывают, что распределение Галливера-Пфанна вполне 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. Для LiCAF с концентрацией

$Ce^{3+} = 0,1$ ат.% значение составило $0,0038 \pm 0,0003$, а для $Ce^{3+} = 1$ ат.% значение $0,0035 \pm 0,0002$.

В Институте геологии и нефтегазовых технологий КФУ были получены данные о концентрации Ce^{3+} в кристалле $LiCAF: Ce^{3+}(1,0 \text{ ат.}\%)$ по результатам масс-спектрометрии ICP-MS, они представлены в таблице 10.

Таблица 10. Данные о концентрации церия, полученные методом масс-спектрометрии ICP-MS.

g	$C_s (Ce^{3+} 1,0 \%), \text{ ppm}$
0,36	61,8
0,5	77,9
0,64	95,3
0,78	122,6

Исходная концентрация C_0 также была переведена в соответствующую размерность и составила 7486 ppm, для вычисления коэффициента распределения и аппроксимации по формуле Галливера-Пфанна (формула 7). Результаты представлены на рисунке 35 и в таблице 11.

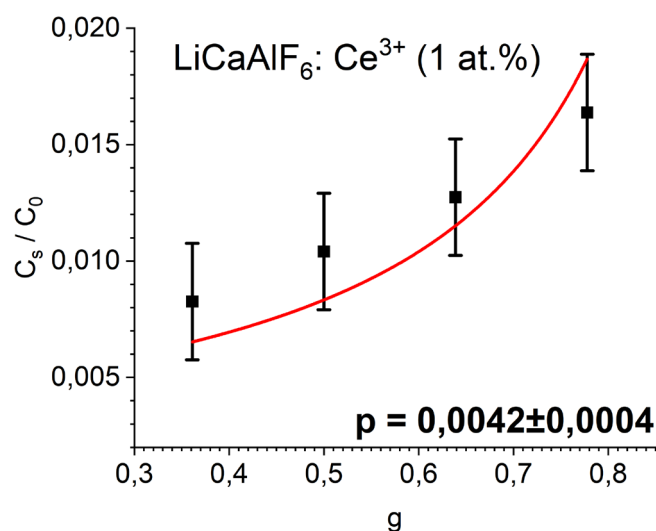


Рисунок 35. Отношение C_s/C_0 в кристалле $LiCAF$, полученное в зависимости от доли кристаллизованной части по результатам масс-спектрометрии ICP-MS, а также результаты аппроксимации распределением Галливера Пфанна.

Полученное по результатам масс-спектрометрии распределение реальной концентрации ионов Ce^{3+} со значением $0,0042 \pm 0,0004$ вдоль кристаллизованной части були (рисунок 35) соответствует данным, рассчитанным из результатов оптической абсорбционной спектроскопии (рисунок 34).

Таблица 11. Отношения C_s/C_0 в кристалле LiCAF, вычисленный по данным масс-спектрометрии ICP-MS.

g	C_s/C_0 (1,0 %)
0,36	0,0083
0,5	0,0104
0,64	0,0127
0,78	0,0164

Значения коэффициента распределения, вычисленные по соотношению Галливера-Пфанна, для всех методов определения также соответствуют друг другу. Таким образом, коэффициент распределения ионов Ce^{3+} в кристаллах LiCAF, выращенных в настоящей работе, составляет от 0,003 до 0,004 и соответствует литературным данным [59]. Полученное значение можно считать крайне низким, особенно учитывая, что разница ионных радиусов ионов Ce^{3+} и Ca^{2+} не является существенной. Можно предположить, что гетеровалентный характер замещения, ведущий к необходимости компенсации избыточного заряда, а также потенциальный избыток Ca^{2+} в расплаве, образующийся за счет испарения Li-содержащих компонент, вместе с необходимостью медленного протягивания расплава через температурный градиент, приводят к эффективному оттеснению примеси.

Аналогичным образом по данным из литературы и данным спектров поглощения из экспериментов текущей работы, приведенных на рисунке 32 (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 12).

Таблица 12. Отношение C_s/C_0 в твердых растворах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$: 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 12 видно, что отношение C_s / C_0 , (можно провести соответствие коэффициенту распределения по методу начальной точки) для образца LiSCAF: Ce^{3+} с составом $\text{Ca/Sr} = 50/50$ ($x = 0,5$) значительно превосходит величину для остальных твердых растворов. Далее, в главе 4.4 приведены экспериментальные результаты и доводы, обосновывающие использование одного и того же значения сечения перехода для кристаллов твердых растворов LiSCAF: Ce^{3+} .

4.2. Спектроскопия ЭПР примесных центров ионов Ce^{3+} в кристаллах твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$

Типы и одноионные магнитные характеристики примесных центров, формирующихся в кристаллах LiCAF, LiSAF и твердых растворов ряда LiSCAF изучались методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Спектры ЭПР кристаллов LiCAF, активированных ионами Ce^{3+} для случаев низкого (0,1 ат.% в расплаве) и высокого (1,0 ат.% в расплаве) уровня легирования и направлении магнитного поля $B \parallel a$ приведены на рисунке 36. Наблюдаемые спектры ЭПР содержат большое количество линий в диапазоне магнитных полей 0,5 – 0,8 Т и по своей структуре в основном соответствуют результатам работы [22], где были идентифицированы три типа структурно-неэквивалентных примесных центров ионов Ce^{3+} .

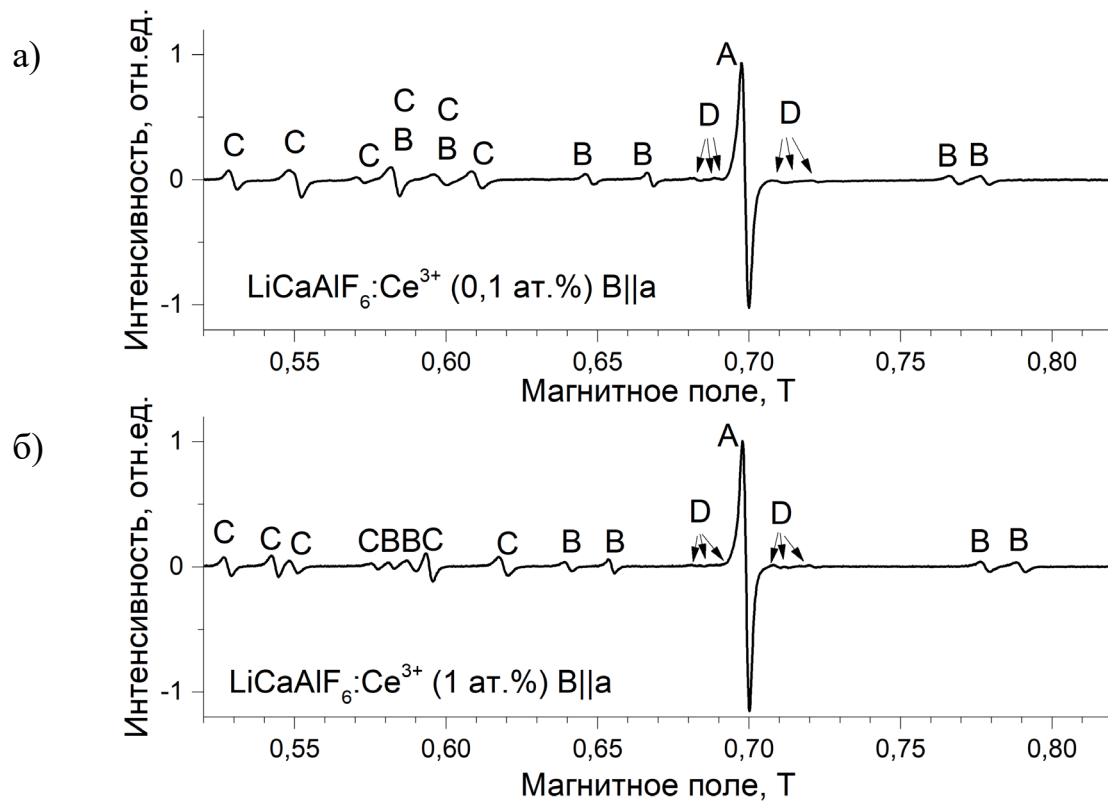


Рисунок 36 – Спектры ЭПР кристаллов $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$, легированных ионами Ce^{3+} (а) при низком (0,1 ат.% в расплаве) и (б) высоком (1,0 ат.% в расплаве) уровнях легирования, в магнитном поле $B||a$; $T = 10$ К. (Типы центров А, В, С, D расшифрованы далее по тексту).

Согласно цитируемой работе, в спектрах ЭПР проявлялись линии либо группы линий центров, образованных ионом Ce^{3+} в позиции Ca^{2+} с нелокальной зарядовой компенсацией и с несколькими вариантами локальной компенсации, различающимися значениями компонент эффективного g -фактора вследствие разных расстояний до компенсатора. Авторы работы [22] по ориентационным зависимостям резонансных полей и значениям главных значений компонент g -тензора определили симметрию центра с нелокальной компенсацией заряда как тригональную, а симметрию центров с разными вариантами локальной компенсации – как орторомбическую.

Для идентификации центров в наблюдаемых нами спектрах была исследована их ориентационная зависимость при вращении магнитного поля в плоскостях (ас) и (аа) кристаллов. В качестве иллюстрации на рисунке 37

представлены угловые зависимости значений резонансных полей наблюдаемых в спектрах линий при вращении магнитного поля в плоскости (aa). Полученные из эксперимента зависимости были аппроксимированы с использованием спинового гамильтониана для парамагнитного центра с эффективным спином $S = 1/2$ и анизотропным g -тензором:

$$H = \mu_B \bar{B} \hat{g} \bar{S} \quad (8)$$

где μ_B -магнетон Бора, \bar{B} -постоянное магнитное поле, \bar{S} -оператор эффективного спина. Результаты аппроксимации показаны на рисунке 37 сплошными цветными линиями.

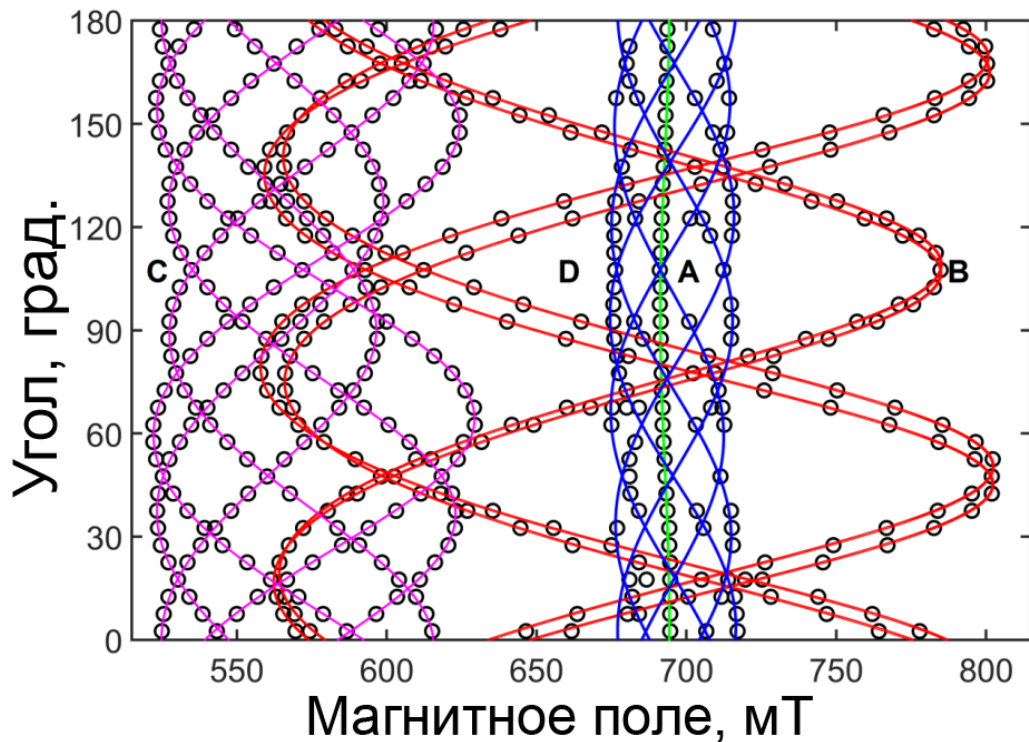


Рисунок 37 – Угловая зависимость резонансных полей наблюдаемых линий ЭПР при вращении магнитного поля в (aa)-плоскости кристалла LiCAF: Ce^{3+} (0,1 ат.%). Символами представлены данные эксперимента, линиями – результаты аппроксимации.

Полученные в результате выполненного анализа главные компоненты g -тензоров и углы Эйлера, описывающие ориентацию главных осей относительно осей кристалла, для различных типов центров Ce^{3+} приведено в Таблице 13.

Таблица 13. Параметры спинового гамильтониана и углы g -тензоров различных центров Ce^{3+} в LiCAF , значения аналогичных углов из работы [22] указаны в квадратных скобках.

	A	B	C	D
g-фактор	$g_{\parallel} = 1,7356 [1,725]$	$g_z = 1,7970 [1,77]$	$g_z = 1,5277 [1,54]$	$g_z = 1,7356$
	$g_{\perp} = 0,9654 [0,965]$	$g_x = 0,8353 [0,84]$	$g_x = 0,9550 [0,95]$	$g_x = 0,9349$
		$g_y = 1,1835 [1,18]$	$g_y = 1,2684 [1,27]$	$g_y = 0,9900$
Углы Эйлера, град.		$\alpha = 95,31$	$\alpha = 97,48$	$\alpha = - 1,19$
		$\beta = 3,00 [4]$	$\beta = - 5,62 [12]$	$\beta = - 68,15$
		$\gamma = 2,98 [3]$	$\gamma = 26,94 [26]$	$\gamma = 82,83$

Одинокая не расщепляющаяся линия, не проявляющая угловой зависимости в плоскости (aa) и обозначенная нами как A, соответствует центру тригональной симметрии с главной осью, совпадающей с осью c кристалла. Такими свойствами, в согласии с результатами работы [22], обладает примесный центр, образованный ионом Ce^{3+} в позиции Ca^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного заряда. Группы линий, обозначенные буквами B и C, представлены в спектрах в произвольной ориентации шестерками линий, обусловленных магнитно-неэквивалентными центрами. Также обнаружена группа из шести линий относительно малой интенсивности, обозначенная как D. Ориентационные зависимости резонансных полей этих групп линий хорошо могут быть описаны в приближении спинового гамильтониана (8) с g -тензором орторомбической симметрии с главными направлениями, не совпадающими с направлениями осей кристалла. Результаты аппроксимации наблюдаемых угловых зависимостей показаны на рисунке 37 линиями красного, фиолетового и синего цвета для центров типа B, C и D, соответственно.

Из таблицы 13 видно хорошее согласие между нашими результатами и данными в работе [22] для значений компонент и ориентаций главных направления g -тензора для типов центров A, B и C. Центр типа D ранее описан не был.

Рисунок 38 иллюстрирует направление главных осей их g-тензоров относительно кристаллической структуры для типов центров Ce^{3+} типов А, В, С и D.

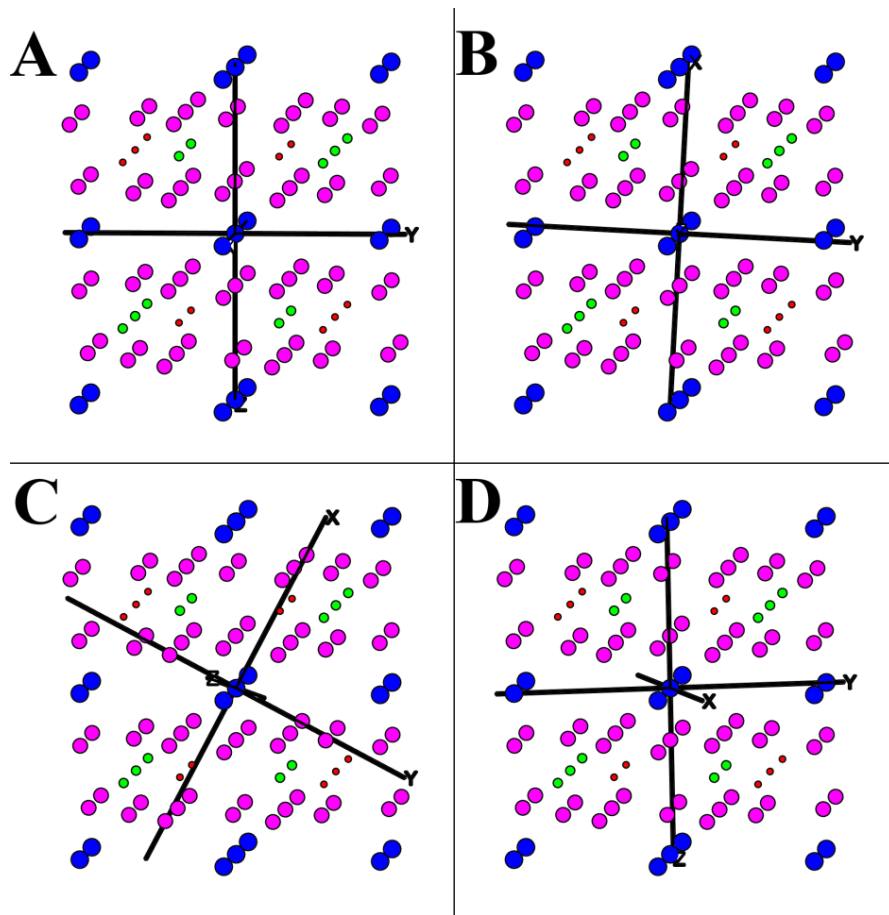


Рисунок 38 – Направление главных осей g-тензоров относительно кристаллической структуры LiCAF для центров Ce^{3+} типа А, В, С и D.

Итого, 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+} [22]. Мы видим поворот осей X и Z относительно главных кристаллических осей на рисунке 38(В) и рисунке 38(С), где оси тензора X и Y лежат практически в плоскости aa кристаллической решетки для группы линий В, что согласуется с

работой [22]. Здесь следует отметить тот факт, что в силу симметричных свойств такой физической величины как угловой момент, g -тензор любого парамагнитного центра последовательными операциями поворота может быть приведен к диагональному виду. То есть, орторомбическая симметрия – самая низкая, которой может обладать g -тензор. Иначе говоря, орторомбическая симметрия g -тензора не является свидетельством такой симметрии самого парамагнитного центра. В самом деле, трудно представить, как в кристалле тригональной симметрии путем формирования вакансии в любой из позиций ионов Li^+ может быть сформирован примесный центр иона Ce^{3+} орторомбической симметрии. По нашему мнению, центры типа В, С и D могут иметь локальную симметрию не выше моноклинной.

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+} . В самом деле, значения g_x и g_y компонент близки друг к другу и близки к значению g_{\perp} для центра типа А. Таким образом, центр типа D можно определить как слабо возмущенный удаленным дефектом центр типа А. Отметим еще раз, что примесный центр иона Ce^{3+} в кристалле LiCAF типа D ранее в литературе описан не был и идентифицирован нами впервые.

Также, была оценена относительная концентрация центров Ce^{3+} разной структуры для концентраций ионов Ce^{3+} в расплаве 0.1 ат.% и 1.0 ат.%. Оценка осуществлялась путем расчета вероятностей магнитодипольных переходов между подуровнями основного крамерсова дублета иона Ce^{3+} в программе EasySpin на основе экспериментальных значений g -факторов и интегральных интенсивностей соответствующих линий ЭПР при ориентации кристалла $B||c$. Результаты приведены в таблице 14. 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.

Таблица 14. Оценка относительной концентрации структурно неэквивалентных примесных центров Ce^{3+} в кристаллах LiCAF на основе результатов спектроскопии ЭПР.

Тип центра	Относительная концентрация ионов Ce^{3+}	
	$C_{\text{Ce}} = 0,1 \text{ ат.}\%$	$C_{\text{Ce}} = 1,0 \text{ ат.}\%$
A	$1,00 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$
B	$0,20 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$
C	$0,20 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$
D	$0,03 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$

Далее аналогичный описанному для кристалла LiCAF подход к идентификации центров, образуемых примесными ионами Ce^{3+} , был использован для кристалла LiSAF: Ce. На рисунке 39 приведены спектры ЭПР кристалла LiSAF: Ce с концентрацией ионов Ce^{3+} в расплаве 0.1 ат.% с ориентацией магнитного поля $B||c$ и $B||a$. Подобно ситуации, реализуемой в кристалле LiCAF, наблюдается большой набор линий ЭПР, свидетельствующий о формировании нескольких типов примесных центров. Та же процедура измерения ориентационной зависимости спектров ЭПР в плоскостях (ac) и (aa) и последующей аппроксимации наблюдаемых угловых зависимостей резонансных полей с использованием спин-гамильтониана (8) с анизотропным g -тензором, позволила определить главные значения, симметрию и ориентацию главных осей g -тензора для выявленных типов центров. Результаты аппроксимации представлены в таблице 15. Как и в кристалле LiCAF, выявлен центр одноосной симметрии с осью, сонаправленной с осью c 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+} . Здесь для нас важным наблюдением является различие в величинах компонент g -тензора для примесных центров ионов Ce^{3+} в кристаллах LiSAF и LiCAF. В спектрах это проявляется в различии резонансных полей для линий центров сходной природы в

разных матрицах. В качестве примера на рисунке 39 сравниваются положения линий ЭПР центра типа А в кристаллах LiSAF и LiCAF в ориентациях $B||c$ и $B||a$. Различие в значениях $g_{||}$ и g_{\perp} говорит о различной анизотропии кристаллического поля в позициях, замещаемых ионами Ce^{3+} .

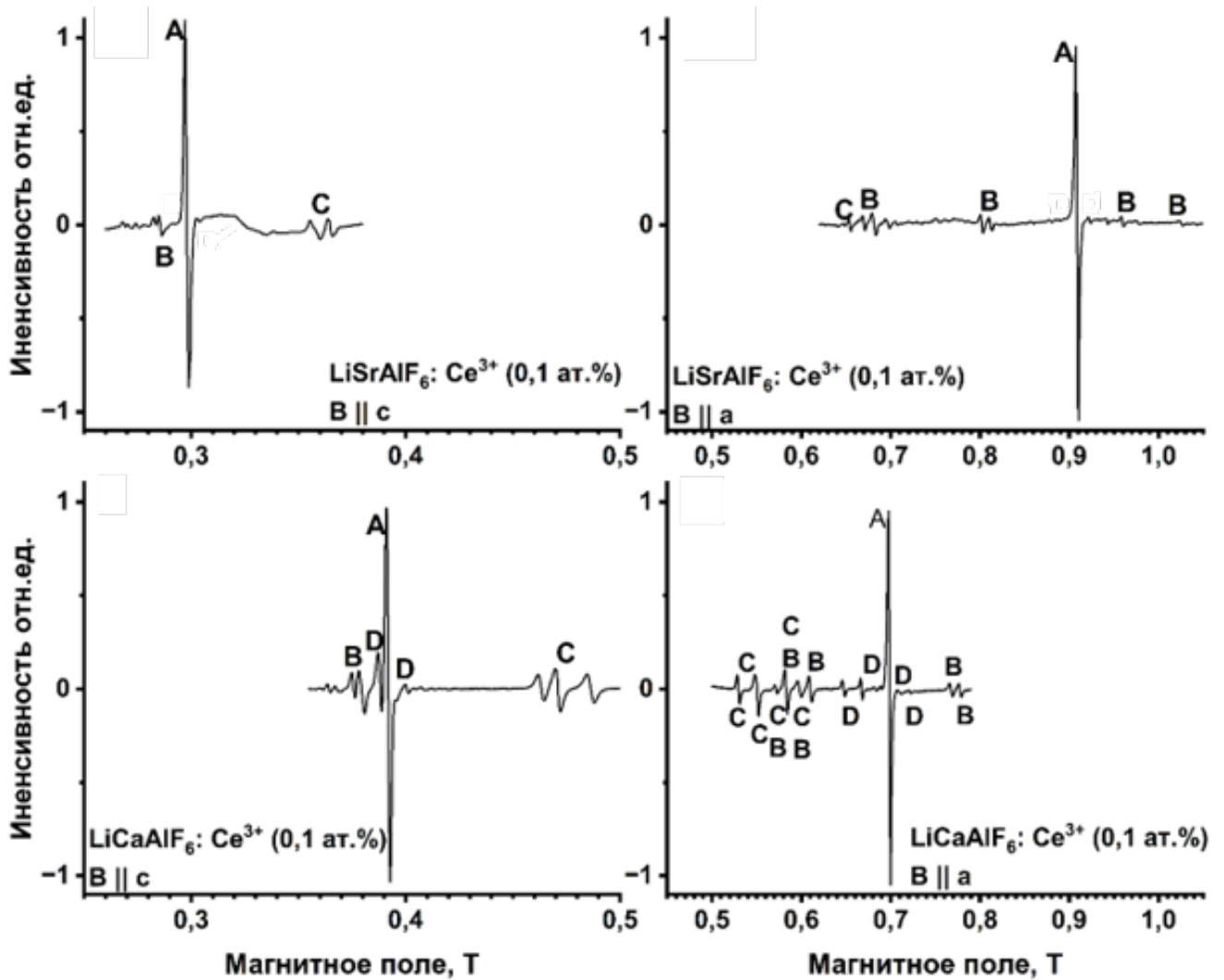


Рисунок 39 – Спектры ЭПР кристаллов, легированных ионами Ce^{3+} при уровне легирования 0,1 ат.% в расплаве уровнях легирования, в магнитном поле $B||a$; $T = 10$ К. (Типы центров А, В, С, D были расшифрованы ранее).

Таблица 15. Параметры спинового гамильтониана и углы g-тензоров различных центров Ce^{3+} в LiSAF.

	A	B	C
g-фактор	$g_{\parallel} = 2,2556$	$g_{\parallel} = 2,7272$	$g_z = 1,9036$
	$g_{\perp} = 0,7359$	$g_{\perp} = 0,3837$	$g_x = 0,9261$
			$g_y = 0,9771$
Углы Эйлера, град.		$\alpha = 44,53$	$\alpha = -13,12$
		$\beta = -27,26$	$\beta = 13,20$
		$\gamma = 15,63$	$\gamma = -21,29$

Наконец, на рисунке 40 приведены измеренные спектры ЭПР кристаллов твердых растворов ряда $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ для трех катионных композиций с $x = 0,2$, $0,5$ и $0,8$ при концентрации ионов Ce^{3+} в расплаве $0,1$ ат.% и концентрации $1,0$ ат.% при $x = 0,8$. Во всех случаях спектр примесных ионов Ce^{3+} представляет собой широкую, едва угадывающуюся полосу в диапазоне магнитных полей $0,7 \dots 1,0$ Т. Большая ширина спектра, на наш взгляд, является ожидаемой для твердых растворов замещения, в которых ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} распределены по одним и тем же кристаллографическим позициям в соответствии с вероятностным распределением. В простейшем представлении, для каждой такой позиции, занимаемой ионом Ce^{3+} , такие ближайшие позиции могут быть заняты ионами Ca/Sr в конфигурациях от «все Sr» до «все Ca» через всевозможные смешанные окружения. Как следствие, резонансные поля для одной и той же замещаемой позиции могут простираются в пределах широкого диапазона. Поэтому наблюдение спектра ЭПР большой ширины для смешанных кристаллов является еще одним свидетельством образования твердых растворов замещения. Вероятно, предоставляемый такими системами выбор по характеристикам (как минимум, по локальной анизотропии) позиции, замещаемой ионами Ce^{3+} , обеспечивает их большей изоморфной емкостью.

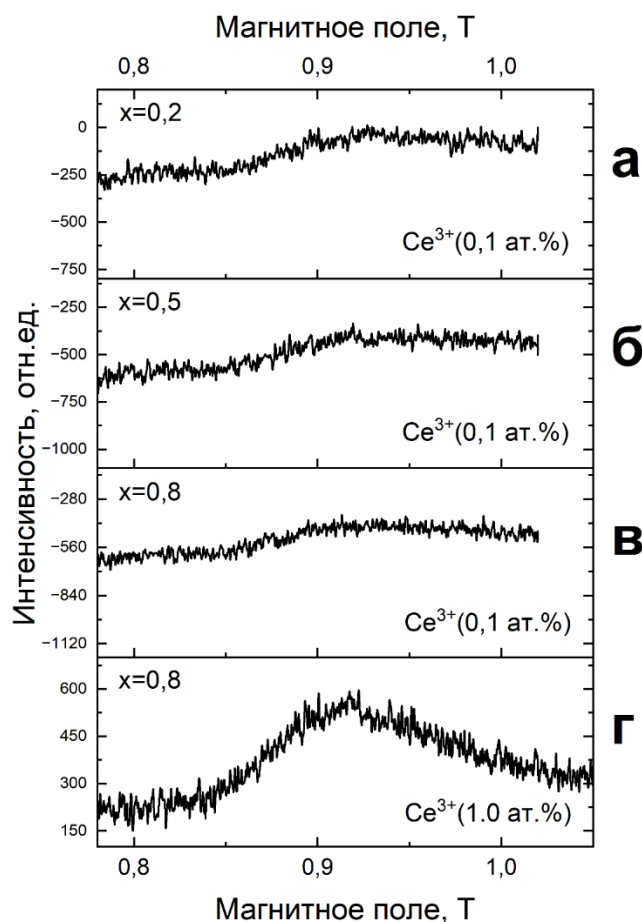


Рисунок 40 Спектры ЭПР кристаллов ряда $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ для катионных композиций с $x=0,2$ (а), $x=0,5$ (б), $x=0,8$ (в) с концентрацией ионов Ce^{3+} в расплаве 0,1 ат.%, и для $x=0,8$ и концентрации Ce^{3+} 1,0 ат.%. Спектры измерены с $\text{В}||\text{а}$ при температуре 10 К.

4.3. Люминесценция кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$

Образцы для исследования люминесценции были изготовлены из серии кристаллов, выращенных в оптимизированных условиях, как это было описано ранее, и представляли собой були длиной 30 мм с величиной непрозрачной поликристаллической области в конце кристаллизации були не более 10% от всей длины материала. При исследовании методами оптической спектроскопии все образцы устанавливались единообразно, так, чтобы излучение возбуждения падало на плоскость, в которой лежала кристаллографическая ось c . Сигнал люминесценции регистрировался как в неполяризованном, так и в поляризованном свете.

На рисунке 41а приведены спектры люминесценции выращенных в настоящей работе и в соответствии с описанной выше методикой образцов кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$, активированных ионами Ce^{3+} с концентрацией 0,1 ат.% при комнатной температуре. Приведены спектры, зарегистрированные при возбуждении в разные спектральные участки полосы поглощения. Видно, что значительных изменений в форме спектров и в распределении интенсивности полос в каждой группе соединений не наблюдается. Также в спектрах люминесценции, записанных в различных поляризациях, не зафиксировано существенного изменения формы спектров, что соответствует известным из литературы данным [77]. Две полосы люминесценции главным образом обусловлены переходами из возбужденной 5d-конфигурации на состояния двух мультиплетов $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ основной 4f-конфигурации. Однако в наблюдаемой люминесценции безусловно принимают участие и структурно-неэквивалентные примесные центры ионов Ce^{3+} , образующиеся при легировании ими матриц LiCAF , LiSAF и твердых растворов LiSCAF . Важной задачей, направленной на повышение эффективности активных сред на основе таких систем, является определение вкладов различных центров Ce^{3+} в форму спектров люминесценции.

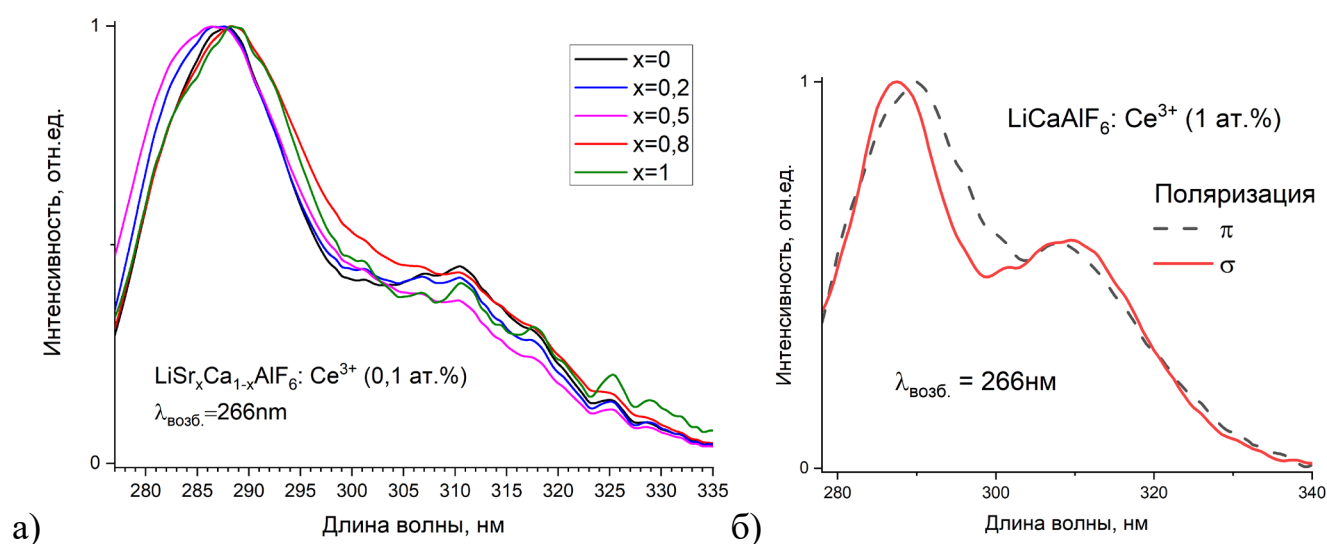


Рисунок 41 – а) Спектры люминесценции образцов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$, записанные при комнатной температуре, концентрация ионов Ce^{3+} везде составляла 0,1 ат.%; б) Спектры люминесценции образца $\text{LiCAF}: \text{Ce}^{3+}$ (1,0 ат.%), записанные в различных поляризациях.

При понижении температуры для твёрдых растворов LiSCAF происходит изменение формы спектра люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения, как это будет показано далее. Спектры люминесценции низкоконцентрированного образца LiCAF: Ce³⁺ (0,1 ат.%) при температуре 5 К (Рисунок 42) при возбуждении 266 нм представляют собой картину, характерную для спектра люминесценции с вымороженными колебательными состояниями в возбужденной 5d-конфигурации, где на высокоэнергетическом краю спектров проявляются узкие линии, обусловленные бесфононными переходами и их колебательные повторы. Ион Ce³⁺ имеет два состояния 4f-конфигурации ²F_{5/2} и ²F_{7/2}, первое является основным, что должно соответствовать двум полосам в спектре люминесценции при возбуждении в полосу поглощения 5d-конфигурации. Наиболее высокоэнергетичная линия локализована на длине волны 276,5 нм (~36000 см⁻¹), далее за ней следует серия линий, расположенных эквидистантно с разницей энергии ~150 см⁻¹. С уменьшением энергии кванта появляется новая группа линий, первая из которых расположена на энергии 900 см⁻¹ от наиболее высокоэнергетичной линии первой группы. Мы предполагаем, что линия на длине волны 276,5 нм соответствует бесфононному переходу на низколежащее состояние 4f конфигурации ²F_{5/2}. Вторая группа линий, соответствует тому же переходу, но для другого типа центров Ce³⁺. Бесфононный переход на более высоколежащее состояние 4f-конфигурации ²F_{7/2}, по-видимому, локализован на длине волны 294 нм, и отстоит от бесфононной линии первой группы на энергию близкой к 2100 см⁻¹, что соответствует расщеплению между состояниями 4f-конфигурации ионов церия, известному из литературы [78]. Соответствующая низкоэнергетичная бесфононная линия для другого типа центров также может быть обнаружена на рисунке на длине волны 301 нм. Положения бесфононных линий для третьего типа примесных центров, описанных в литературе [64], не были установлены. В области энергий 36200-36600 см⁻¹ можно заметить нарастание интенсивности, а также намеки на спектральные линии, что можно было бы отнести к еще одному типу примесных центров. Однако сами линии по интенсивности соответствуют сигнал / шум для данного эксперимента, в связи с чем интерпретация затруднена. Но не

исключается, что это проявление типа центра, обнаруженного по результатам спектроскопии ЭПР (тип D).

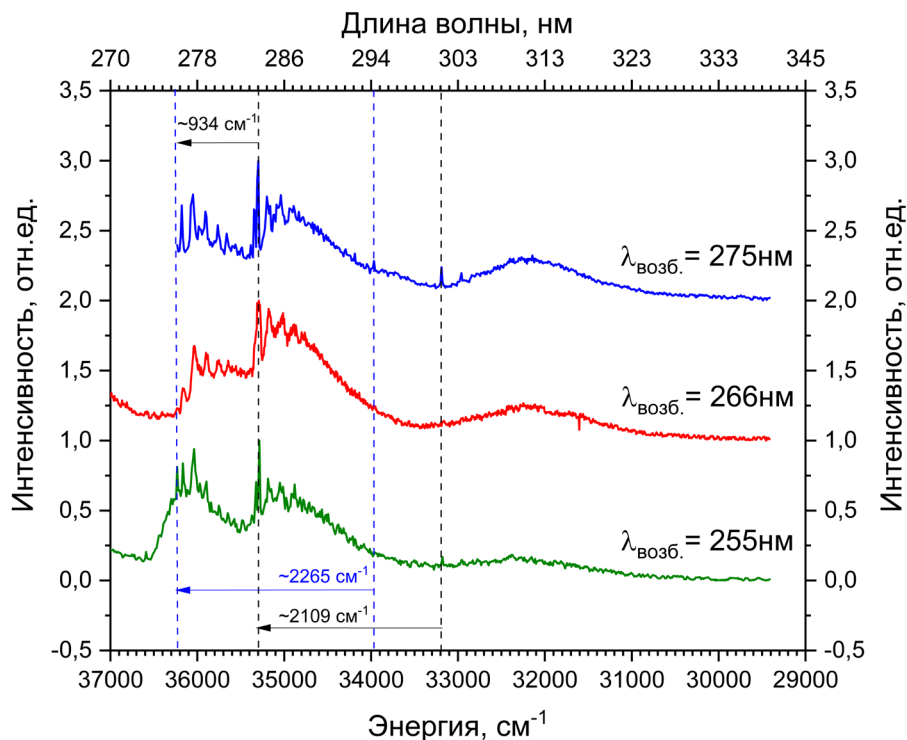


Рисунок 42 – Спектры люминесценции LiCAF: Ce³⁺ (0,1 ат.%), записанные при температуре 10 К.

Благодаря обнаружению бесфононных линий в низкотемпературных спектрах, мы видим, что в спектрах люминесценции в LiCAF: Ce³⁺ имеются переходы для по крайней мере двух типов центров.

На рисунке 43 представлены спектры люминесценции для серии образцов LiSCAF с низкой концентрацией ионов Ce³⁺ (0,1 ат. %) для различных длин волн возбуждения, зарегистрированные при температуре образца 5 К.

Коротковолновое (255 нм) излучение ведет к свечению преимущественно высокосимметричных центров типа I, максимумы полос люминесценции которых, исходя из литературных данных [64], расположены на 280 нм и 300 нм. Соответствующие полосы имеют преимущественную интенсивность для всех кристаллов LiSCAF кроме LiSAF. При возбуждении на 266 нм интенсивности полос распределены в пользу одного из трех типов примесных центров ионов Ce³⁺ более низкой симметрии, максимумы которых, исходя из литературных данных

[64], расположены на 287 нм и 310 нм (тип II). Особенно хорошо наблюдается преимущественное формирование этого типа центров в образце $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6$ с соотношением $\text{Ca}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$ при $x = 0,5$. Для более длинноволнового возбуждения (275 нм) интенсивности также перераспределяются в пользу более низкосимметричных центров.

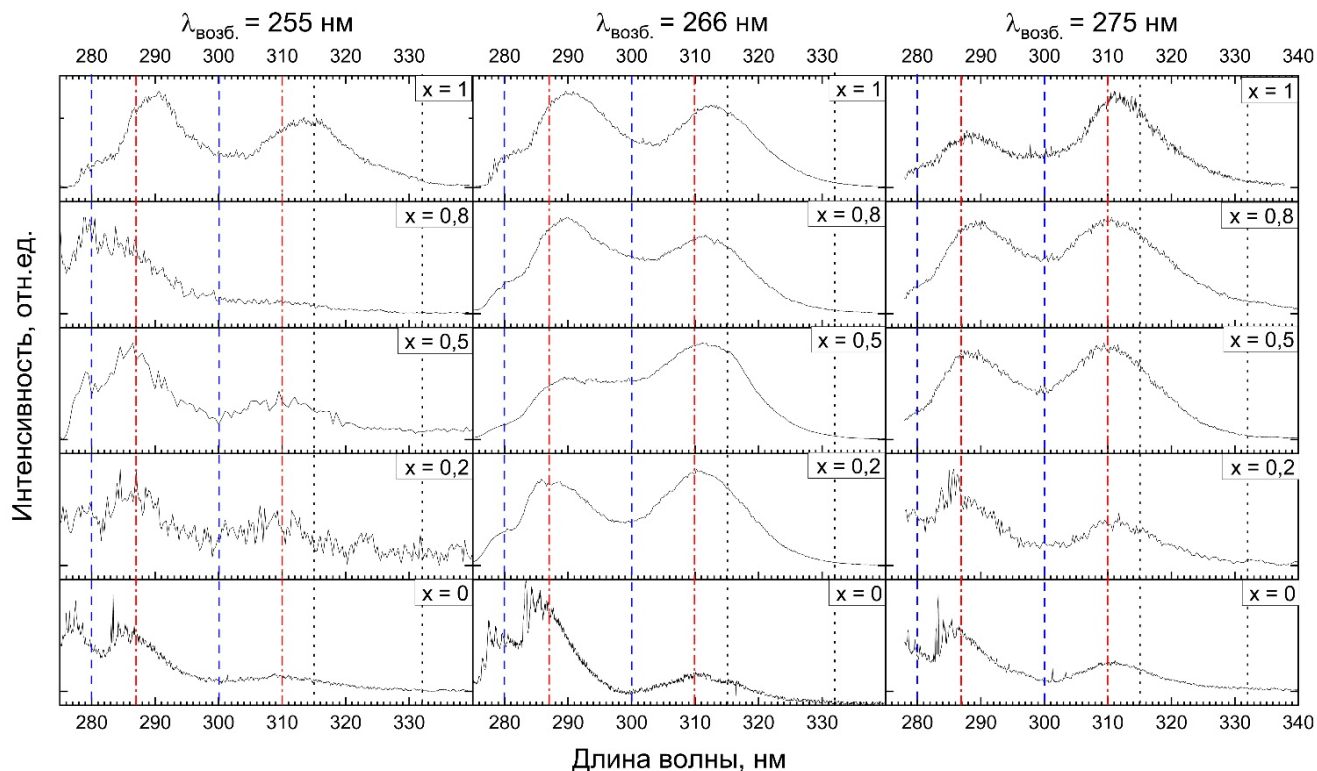


Рисунок 43 – Спектры люминесценции $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%) при различных длинах волн возбуждения, записанные при температуре 5 К. Для сравнения пунктирными линиями указаны положения пиков примесных центров ионов Ce^{3+} в LiCAF , найденные в литературе [64]: 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).

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 44), квантовая система которого и обеспечивает лазерную генерацию в отличие от двух других типов центров, как это будет показано далее.

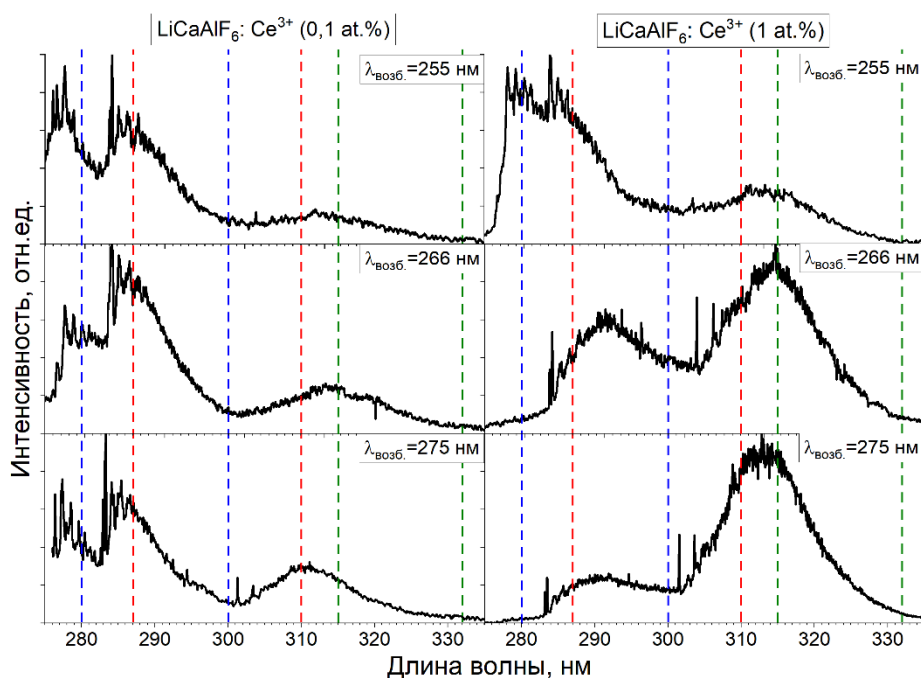


Рисунок 44 – Спектры люминесценции $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%) и Ce^{3+} (1,0 ат.%), записанные при температурах 5 К. Для сравнения пунктирными линиями указаны положения пиков примесных центров ионов Ce^{3+} в LiCaAlF_6 , найденные в литературе [64]: тип I - λ_{max} : 280 нм и 300 нм (синий цвет), тип II - λ_{max} : 287 нм и 310 нм (красный цвет), Тип III - λ_{max} : 315 нм и 332 нм (зеленый цвет).

Это соответствует оценкам по результатам исследований методами ЭПР, в которых с ростом концентрации церия также наблюдалось увеличение относительной концентрации центров более низкой симметрии.

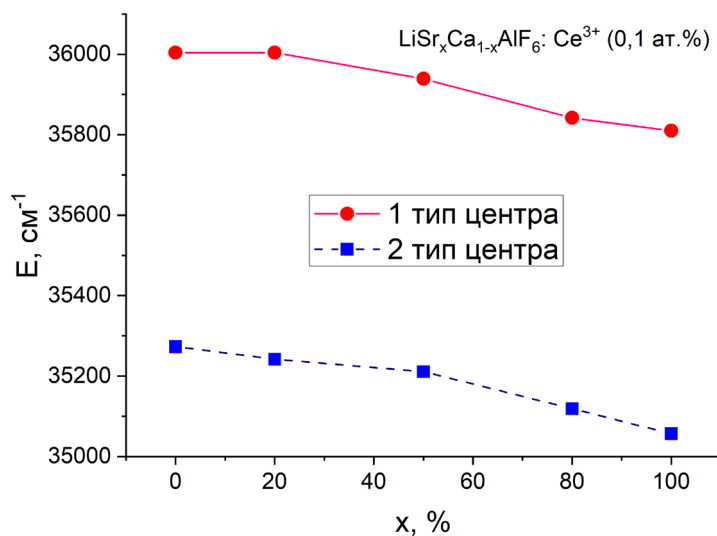


Рисунок 45 – Энергия бесфононных переходов в зависимости от соотношения $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ в кристаллах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%).

В результате из спектров излучения серии образцов LiSCAF при температуре жидкого гелия были определены энергии бесфононных переходов с конфигурации $5d$ на состояние ${}^2F_{7/2}$. И как мы видим, при переходе от LiCAF к LiSAF энергия перехода монотонно уменьшается (Рисунок 45), что может быть связано с уменьшением локального кристаллического поля при увеличении параметра решетки образцов.

4.4. Кинетики затухания люминесценции кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

Как было описано ранее, 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. Были исследованы кинетики люминесценции образцов гомологического ряда LiSCAF с концентрациями Ce^{3+} 0,1 ат.% и 1 ат.% в диапазоне температур от 10 К до 300 К при различных длинах волн возбуждения 255 нм и 266 нм. Характерные зарегистрированные кинетики люминесценции ионов Ce^{3+} в исследуемых кристаллах при температуре 10К представлены на рисунке 46. Во всех образцах спад люминесценции хорошо описывался экспоненциальным законом.

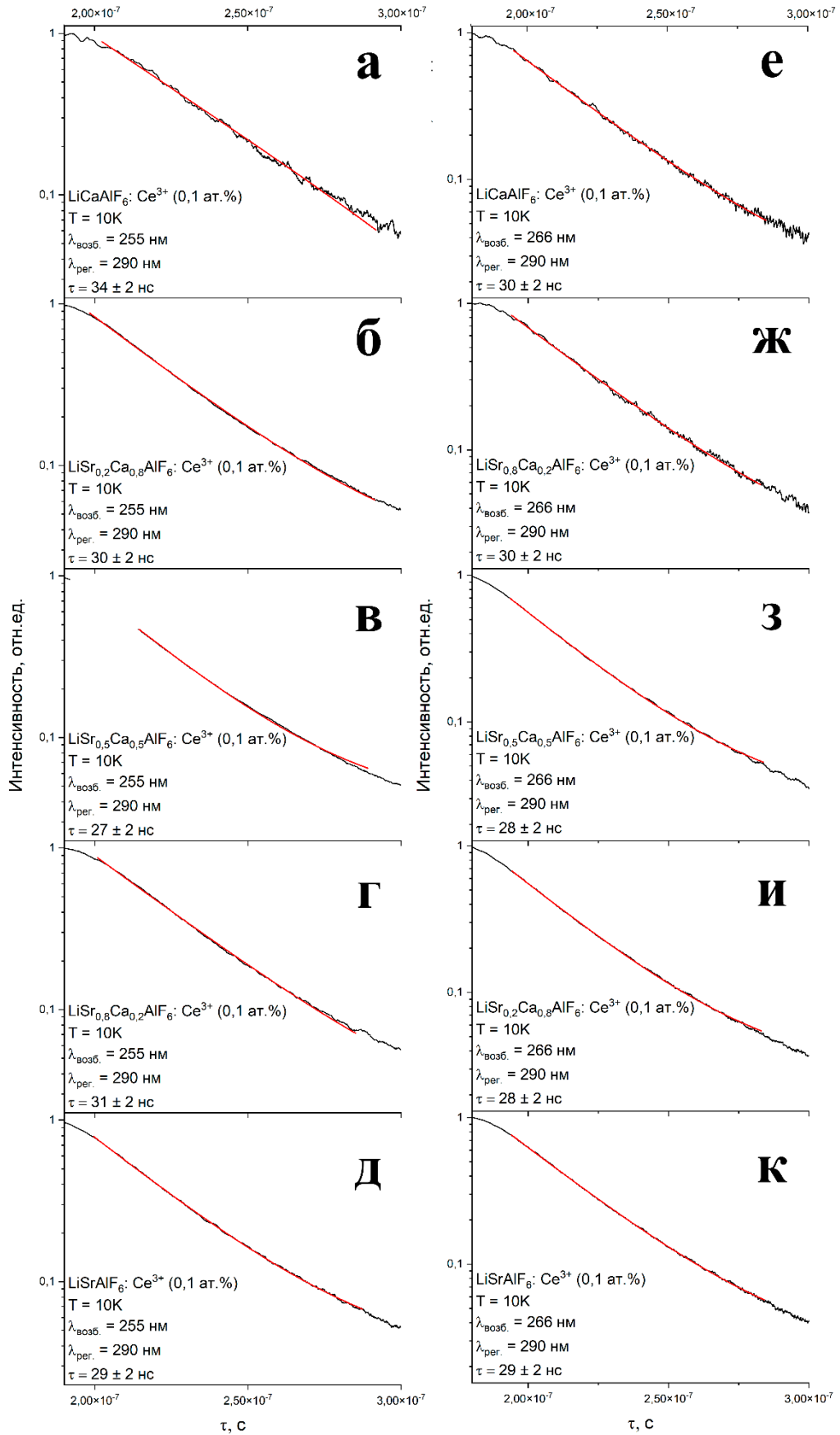


Рисунок 46 – Кинетики люминесценции кристаллов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат.%), где $x=0; 0,2; 0,5; 0,8$ $\lambda_{\text{рег.}}=290$ нм: а-д: $\lambda_{\text{возб.}}=255$ нм, е-к: $\lambda_{\text{возб.}}=266$ нм.

Времена затухания люминесценции представлены на рисунке 47. Результат был получен автором настоящей работы и нашел отражение в квалификационной работе [69].

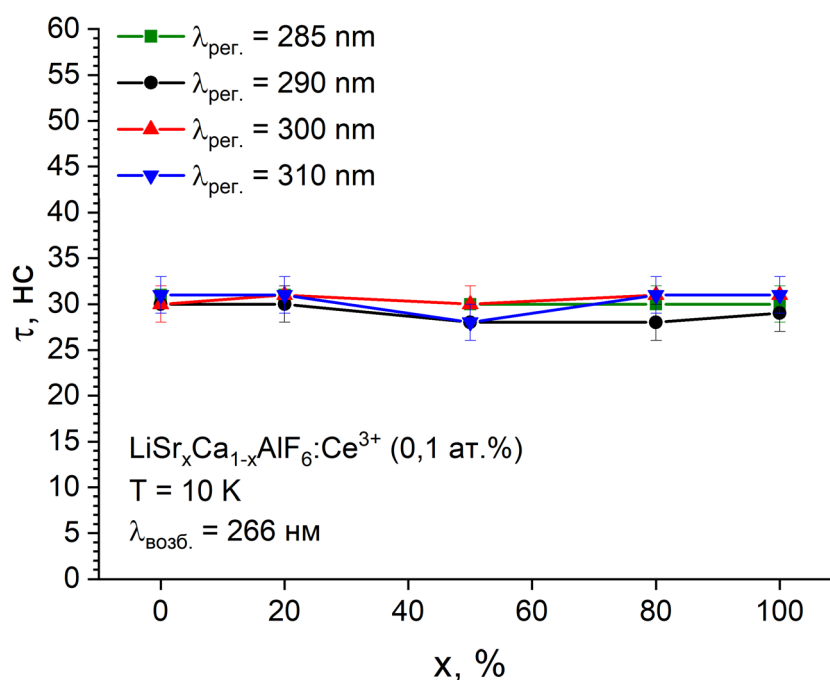


Рисунок 47. Зависимость времени жизни люминесценции церия от соотношения $\text{Ca}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$.

Согласно рисунку 48, для образцов $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ мы видим, что значения времени жизни люминесценции уменьшаются, когда температура снижается от 300 К до 10 К, либо проходят через максимум. Это может быть обусловлено некоторым экситонным процессом, происходящим в этих системах, который подпитывает возбужденное состояние Ce^{3+} при комнатной температуре [13]. Действительно, некоторый оптимум можно увидеть в зависимостях времени жизни люминесценции от температуры. Мы видим, что этот максимум, по-видимому, соответствующий энергии активации вероятного экситона, смещается в более низкие температуры для кристалла твердого раствора LISCAF. Это может быть причиной более высокой эффективности переноса энергии между примесными центрами Ce^{3+} при 10 К и 5 К, по сравнению с кристаллами $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$.

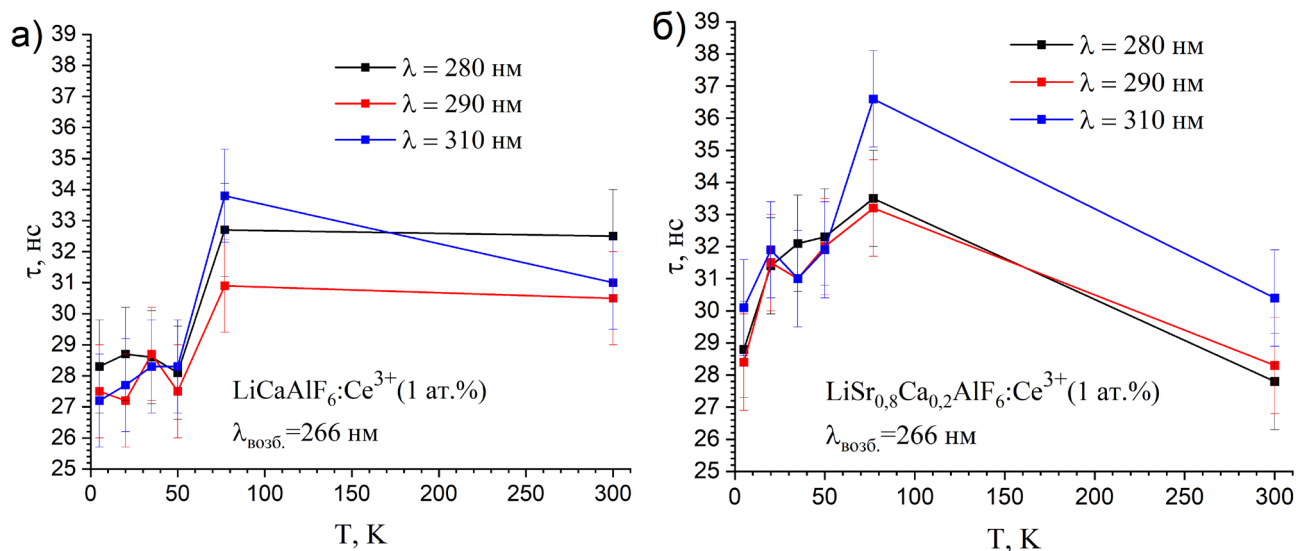


Рисунок 48 – Время жизни люминесценции в зависимости от температуры образца для $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ (а) и $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (б), номинальная концентрация ионов церия везде составляла 1,0 ат.%. Доверительный интервал во всех случаях составил 1,5 нс.

Важным является то, что при уменьшении температуры времена жизни люминесценции ионов церия в кристаллах серии LiSCAF практически не различаются (Рисунок 47). Как было описано выше, в силу многоцентровости определение коэффициента распределения для каждого из типов центров затрудняется из-за отсутствия данных о сечении поглощения для каждого типа центров, а так как времена жизни во всех образцах продемонстрировали одинаковые значения, то вероятности переходов также являются одинаковыми, а, следовательно, увеличение коэффициента поглощения $\text{LiSCAF}:\text{Ce}^{3+}$ обусловлено увеличением коэффициента распределения ионов церия.

ГЛАВА 5. УСИЛЕНИЕ СВЕТА И ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ НА КРИСТАЛЛАХ $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

5.1. Усиление света на кристаллах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

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 49).

Накачка и зондирование производились по продольной схеме, а именно, пучки накачки и зондирования заводились в исследуемые кристаллы под небольшим углом друг к другу. Плотность энергии излучения накачки на поверхности исследуемых кристаллов составила 0,06 Дж/см², длина волны излучения зондирования – 287 нм, плотность энергии излучения зондирования – 0,02 Дж/см², что соответствовало малому сигналу.

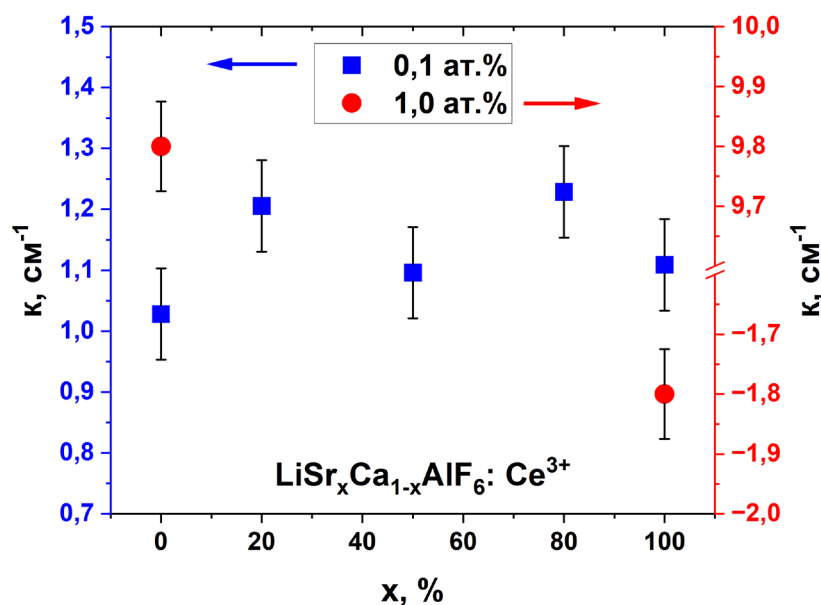


Рисунок 49 – Зависимость коэффициента усиления на длине волны 287 нм от содержания $\text{Ca}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$ в кристаллах для концентрации церия: 0,1 ат.% (синий); 1 ат.% (красный).

Для образцов кристаллов крайних составов ряда LiCAF и LiSAF значения коэффициента усиления света оказались меньше, чем для образцов кристаллов твердых растворов. Результатом экспериментов “накачка-зондирование” для

образцов монокристаллов твердых растворов LiSCAF и крайнего состава матрицы LiSAF с высокой концентрацией Ce^{3+} (1,0 ат.%) было появление эффекта наведенного поглощения (рисунок 50б). То есть коэффициент усиления был отрицательным, а сами кристаллы приобретали окраску.

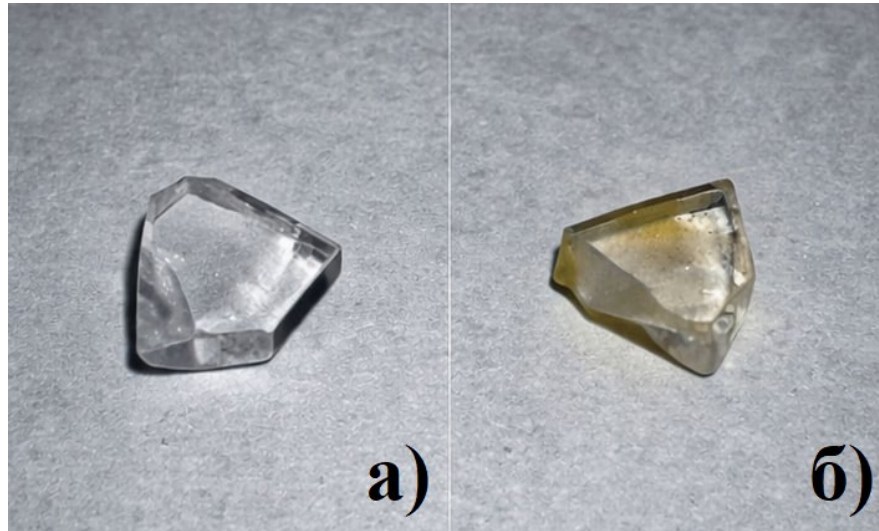


Рисунок 50 - $\text{LiSrAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат.%): а) до эксперимента «накачка-зондирование», б) после эксперимента «накачка-зондирование».

По всей видимости, это связано с процессами образования центров окраски, характерными для активных сред УФ диапазона. Центры окраски образуются как результат фотоиндуцированных динамических процессов, а именно поглощения из возбужденного состояния и захвата дефектами кристаллической решетки электронов, образующихся в зоне проводимости [79]. Для кристалла $\text{LiCAF}:\text{Ce}^{3+}$ (1 ат.%), напротив, было зарегистрировано усиление света, коэффициент усиления составил примерно 10 см^{-1} . Увеличение вероятности образования центров окраски и изменения состава примесных центров могут быть взаимосвязаны. Как было описано ранее, в кристаллах твердых растворов наблюдается увеличение коэффициента распределения ионов церия, причем в пользу примесных центров с локальной компенсацией заряда, т.е. с дефектом кристаллической решетки в ближайшем окружении примесного иона, что и является фактором образования центров окраски.

5.2. Лазерная генерация на кристаллах $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$

Эксперименты по достижению эффекта лазерной генерации были проведены в резонаторе Фабри-Перо, расстояние между двумя плоскопараллельными зеркалами (коэффициенты отражения 99,99% и 60%) составляло 10 см. Была реализована продольная схема накачки, в которой коллимированное излучение накачки 266 нм подавалось на полированное окно активного элемента под небольшим углом к оси резонатора. Кристалл был развернут в соответствии с пи-поляризацией относительно излучения накачки. Для активных сред на основе кристаллов Ce^{3+} характерно относительно короткое время жизни верхнего лазерного состояния, поэтому накачка была импульсной, и импульсная мощность накачки соответствовала высокой скорости накачки (длительность импульса 10 нс). 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, длительность импульса составила 6 нс. В результате измерения зависимости выходной энергии от энергии накачки (Рисунок 51 а) установлено, что порог возникновения лазерной генерации составил 3,5 мДж. Дифференциальный КПД лазерной генерации по аппроксимации зависимости на рисунке 51 а прямой линией составил $47\% \pm 1\%$. Также был исследован диапазон перестройки длины волны лазерной генерации. Для этого в резонатор Фабри-Перо был добавлен диспергирующий элемент – равнобедренная призма из плавленого кварца. Для активной среды на кристалле LiCAF , активированном ионами Ce^{3+} с номинальной концентрацией 1 ат.%, диапазон длин волн, в котором удалось осуществить перестройку длины волны (Рисунок 51 б) составил от 281 нм до 312 нм при энергии накачки, в 5 раз превышавшей пороговое значение.

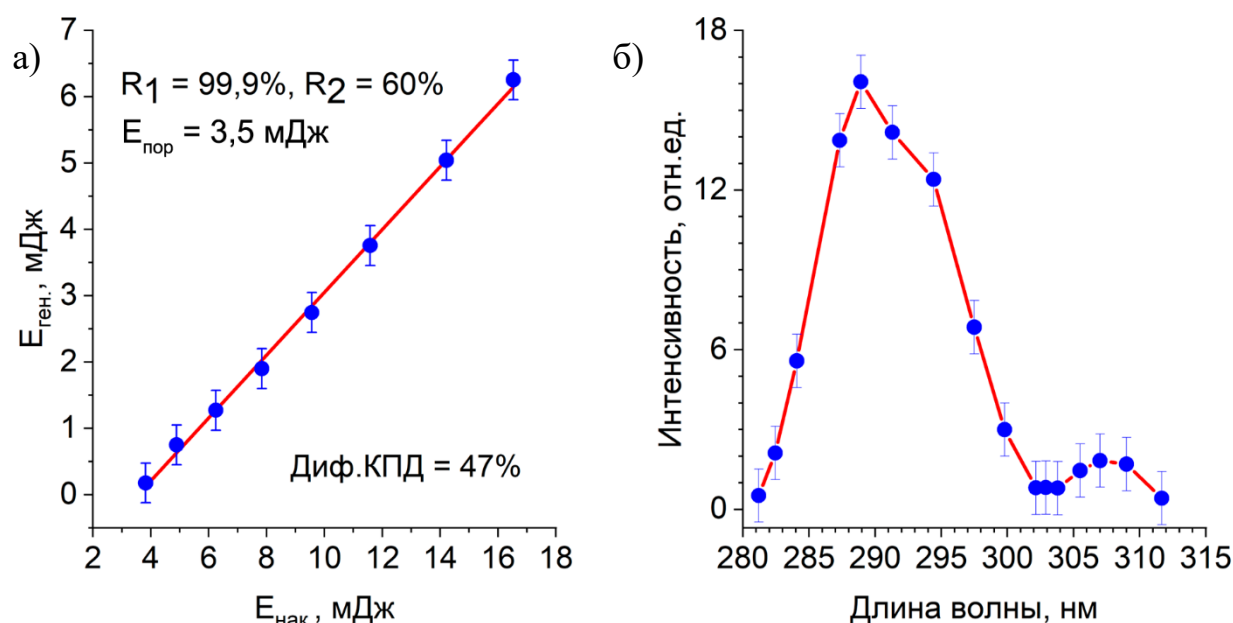


Рисунок 51 – Характеристики лазерной генерации на кристалле LiCAF: Ce^{3+} (1,2 ат.%): а) зависимость энергии генерации от энергии накачки, б) кривая перестройки длины волны лазерной генерации.

Отсюда можно сделать вывод, что в генерации участвует II-й тип центра [64], в пользу которого и происходит увеличение коэффициента распределения в кристаллах твердых растворов (Рисунок 52).

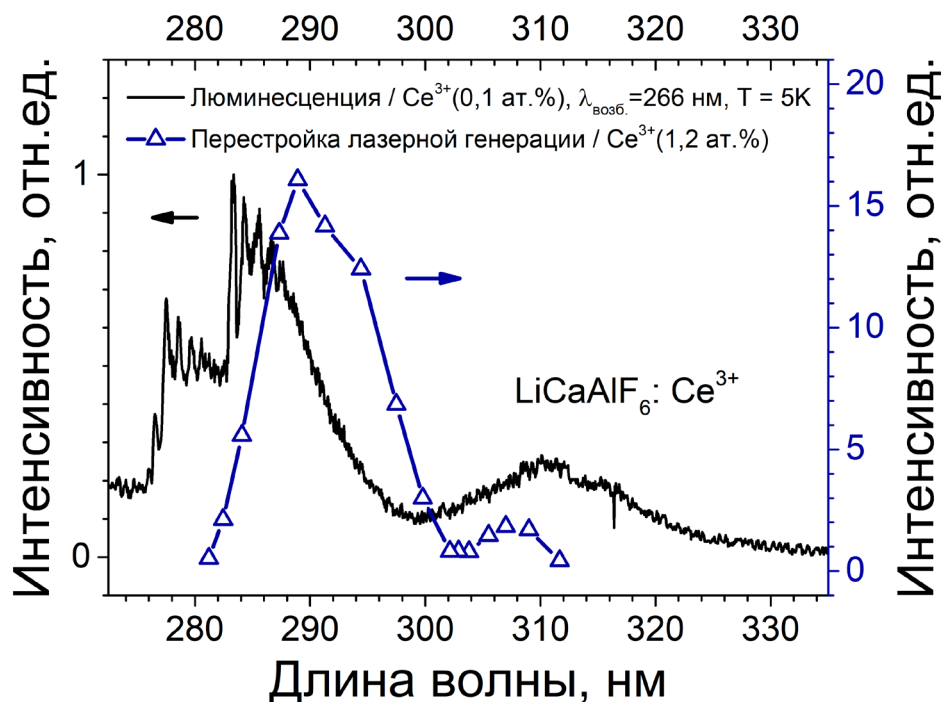


Рисунок 52 – Перестройка длины волны лазерной генерации (треугольники), люминесценция при температуре 5 К на длине волны возбуждения 266 нм.

Впервые нам удалось наблюдать генерацию на кристалле твердого раствора $\text{LiSr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат.%). Также была получена лазерная генерация на кристалле твердого раствора $\text{LiSr}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$ (0,5 ат.%). Эксперименты были проведены с использованием резонатора Фабри-Перо, образованного двумя плоскими зеркалами. Активный элемент также накачивался лазерным излучением 4-й гармоники YAG: Nd-лазера на длине волны 266 нм с длительностью импульса 10 нс и частотой следования импульсов 10 Гц. Накачка и лазерное излучение имели π -поляризацию относительно оси с активного элемента. В экспериментах по регистрации усиления света на кристаллах твердых растворов LiSCAF с более высокой концентрацией церия (1 ат.%) проявлялось образование центров окраски. В рамках текущей работы были выбраны образцы с соотношениями $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+} = 50/50$ и $35/65$ с концентрацией церия в размере 0,5 ат.% (Рисунок 53, 54), для которых дифференциальный КПД и пороговая энергия накачки составили 2,5 % и 1,7 мДж, а также 2,2 % и 4,5 мДж, соответственно. В зависимостях энергии лазерной генерации от энергии накачки заметно насыщение выше 8 мДж энергии накачки, что может быть связано с образованием и накоплением центров окраски, а также с насыщением усиления. Насыщение этой зависимости не связано с нагревом кристалла так как частота следования импульсов относительно небольшая, а во фторидных кристаллах термически индуцированное изменение характеристик активной среды не наблюдается [56]. При этом образование центров окраски, как это было показано ранее [80], может приводить к зависимости внутрирезонаторных потерь от интенсивности как накачки, так и лазерной генерации внутри резонатора.

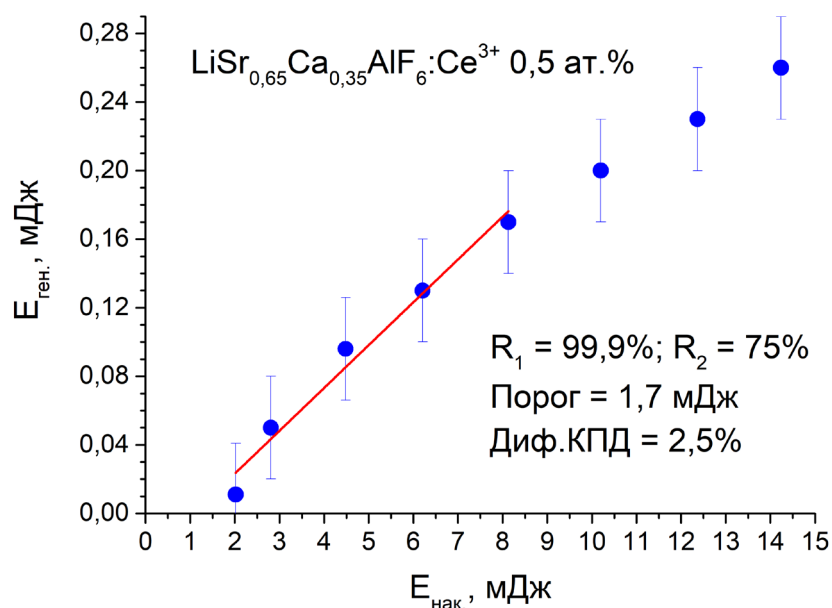


Рисунок 53 – Зависимость выходной энергии лазерной генерации от энергии накачки в кристаллах твердых растворов LiSr_{0,35}Ca_{0,65}AlF₆: Ce³⁺ (0,5 ат.%).

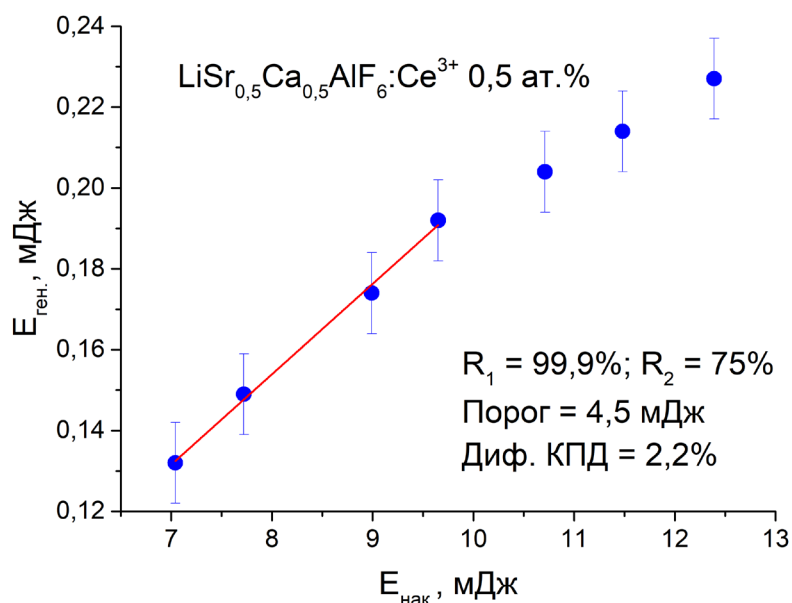


Рисунок 54 – Зависимость выходной энергии лазерной генерации от энергии накачки в кристаллах твердых растворов LiSr_{0,5}Ca_{0,5}AlF₆: Ce³⁺ (0,5 ат.%).

Для всех образцов лазерная генерация была получена на длине волны 289 нм, что соответствует второму типу центра Ce³⁺. Дифференциальный КПД генерации и значения пороговых энергий накачки могут быть оптимизированы, путём изготовления активных элементов с углами Брюстера, с более высоким качеством полировки и оптимизацией значения коэффициента отражения выходного зеркала.

Таким образом, в настоящей работе предложены следующие рекомендации по кристаллохимическому управлению лазерными свойствами активных сред на основе гомологического ряда твердых растворов $\text{LiSr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlF}_6: \text{Ce}^{3+}$. Во-первых, за счет варьирования соотношения Ca/Sr удается добиться повышения коэффициента распределения активной примеси, что может привести к уменьшению неактивных потерь в лазерном резонаторе за счет уменьшения количества дефектов кристаллической решетки. При этом происходит увеличение концентрации именно тех примесных центров, которые обеспечивают лазерную генерацию. Во-вторых, в работе предложены оптимальные условия элементов технологических операций по росту кристаллов со структурой кольквириита, активированных ионами церия, которые обеспечивают повышенные энергетические и спектральные характеристики лазеров на основе этих кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы была выращена методом Бриджмена 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 постоянная решетки изменялась 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.

Существенное неоднородное уширение оптических и ЭПР спектров ионов Ce^{3+} в кристаллах твердых растворов гомологического ряда LiSCAF свидетельствует о значительной неоднородности локального окружения ионов Ce^{3+} .

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.%).

Кроме того, установлено, что для кристаллов LiCAF: 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 LiCAF: 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 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., Semashko V. V., Naumov A. K., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S. L. 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., Yanagida T., Fukuda K., Koike A., Aoki T., Uritani A. Portable neutron detector using Ce: LiCaAlF_6 scintillator // *Sensors and Materials*. – 2015. – Т. 27. – С. 269–275.
4. Le T., Schowalter S. J., Rellergert W., Jeet J., Lin G., Yu N., Hudson E. R. 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., Swiderski L., Moszynski M., Yanagida T., Yokota Y., Yoshikawa A., Fukuda K., Kawaguchi N., Ishizu S. 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. Fromzel V. A., Prasad C. R., Petrosyan K. B., Liaw Y., Yakshin M. A., Shi W., DeYoung R. Tunable, narrow linewidth, high repetition frequency Ce: LiCAF lasers pumped by the fourth harmonic of a diode-pumped Nd: YLF laser for ozone DIAL measurements // *Advances in Optical and Photonic Devices*. – IntechOpen, 2010. – С. 101–116.
7. Kozeki T., Suzuki Y., Liu Z., Sarukura N., Hirano M., Hosono H., Shimamura K., Fukuda T. New ultraviolet, tunable, solid-state laser medium: Ce^{3+} : $\text{LiSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlF}_6$ for potential applications to high-power laser amplifiers // *Advanced Solid State Lasers*. – Optica Publishing Group, 2001. – С. 253–257.
8. Cadatal-Raduban M., Pham M. H., Gabayno J. L., Yamanoi K., Empizo M. J. F., Shimizu T., Sarukura N., Nguyen H. D., Yoshikawa A., Fukuda T. Optimized Ce: LiCAF

amplifier pumping configurations // *Solid State Lasers XXVII: Technology and Devices*. – SPIE, 2018. – Т. 10511. – С. 355–362.

9. Sarukura N., Liu Z., Ohtake H., Segawa Y., Dubinskii M. A., Semashko V. V., Naumov A. K., Korableva S. L., Abdulsabirov R. Yu. Ultraviolet short pulses from an all-solid-state Ce: LiCAF master-oscillator–power-amplifier system // *Optics Letters*. – 1997. – Т. 22. – № 13. – С. 994–996.

10. Pham M. H., Nguyen D. V., Pham D. V., Nguyen T. X., Do H. M., Doan K. A. T., Phung T. V., Dang L. H., Le D. V., Vu B. T., Cadatal-Raduban M., Dinh T. V. Development of broadband ultraviolet pulsed laser using Ce: LiCAF crystal to determine SO₂ gas concentration by differential absorption spectroscopy // *Communications in Physics*. – 2024. – Т. 34. – № 1. – С. 11–18.

11. Alderighi D., Toci G., Vannini M., Parisi D., Bigotta S., Tonelli M. High efficiency UV solid state lasers based on Ce: LiCaAlF₆ crystals // *Applied Physics B*. – 2006. – Т. 83. – № 1. – С. 51–54.

12. Куркин И. Н., Седов Л. Л., Ягудин Ш. И. Исследование монокристаллов LiCaAlF₆ с примесью редкоземельных ионов методом ЭПР // *Физика твердого тела*. – 1991. – Т. 33. – № 9. – С. 2779–2780.

13. Nizamutdinov A. S., Semashko V. V., Naumov A. K., Nurtdinova L. A., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S. L., Efimov V. N. Spectral characteristics of solid solutions LiY_{1-x}Lu_xF₄ doped by Ce³⁺ ions // *Physics of the Solid State*. – 2008. – Т. 50. – № 9. – С. 1648–1651.

14. Nizamutdinov A. S., Semashko V. V., Naumov A. K., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S. L. Optical and gain properties of series of crystals LiF-YF₃-LuF₃ doped with Ce³⁺ and Yb³⁺ ions // *Journal of Luminescence*. – 2007. – Т. 127. – № 1. – С. 71–75.

15. Арзамасов Б. Н., Сидорин И. И., Косолапов Г. Ф., Макарова В. И., Мухин Г. Г., Рыжов Н. М., Силаева В. И., Ульянова Н. В. *Материаловедение. Учебник для высших технических учебных заведений*. – 1986.

16. Низамутдинов А. С., Марисов М. А., Семашко В. В., Наумов А. К., Кораблева С. Л., Абдулсабиров Р. Ю. О коэффициенте распределения ионов Ce³⁺ 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.

17. Luong M. V., Empizo M. J. F., Cadatal-Raduban M., Arita R., Minami Y., Shimizu T., Sarukura N., Azechi H., Pham M. H., Nguyen H. D., Kawazoe Y., Steenbergen K. G., Schwerdtfeger P. First-principles calculations of electronic and optical properties of LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 crystals as VUV to UV solid-state laser materials // *Optical Materials*. – 2017. – Т. 65. – С. 15–20.

18. Kirm M., True M., Vielhauer S., Zimmerer G., Shiran N. V., Shpinkov I., Spassky D., Shimamura K., Ichinose N. VUV spectroscopy of pure LiCaAlF_6 crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2005. – Т. 537. – № 1–2. – С. 291–294.

19. Luong M. V., Cadatal-Raduban M., Empizo M. J. F., Arita R., Minami Y., Shimizu T., Sarukura N., Azechi H., Pham M. H., Nguyen H. D., Kawazoe Y. Comparison of the electronic band structures of LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 ultraviolet laser host media from ab initio calculations // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2015. – Т. 54. – № 12. – С. 122602.

20. Viebahn W. Untersuchungen an quaternären Fluoriden $\text{LiMe}_{\text{II}}\text{Me}_{\text{III}}\text{F}_6$ Die Struktur von LiCaAlF_6 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1971. – Т. 386. – № 3. – С. 335–339.

21. Kuze S., du Boulay D., Ishizawa N., Kodama N., Yamaga M., Henderson B. Structures of LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 at 120 and 300 K by synchrotron X-ray single-crystal diffraction // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Т. 177. – № 10. – С. 3505–3513.

22. Yamaga M., Lee D., Henderson B., Han T. P. J., Gallagher H. G., Yosida T. The magnetic and optical properties of Ce^{3+} in LiCaAlF_6 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – Т. 10. – С. 3223–3237.

23. Ono Y., Nakano K., Shimamura K., Fukuda T., Kajitani T. Structural study of colquiriite-type fluorides // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – Т. 229. – № 1–4. – С. 505–509.

24. Daniel P., Gesland J. Y., Rousseau M. Raman scattering study of a new laser crystal: LiCaAlF_6 // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 1992. – Т. 23. – № 4. – С. 197–200.
25. Kontos A. G., Tsaknakis G., Raptis Y. S., Papayannis A., Landulfo E., Baldochi S. L., Barbosa E., Vieira Junior N. D. Spectroscopic study of Ce- and Cr-doped LiSrAlF_6 crystals // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Т. 93. – № 5. – С. 2797–2803.
26. Hasty C. E. Raman and Brillouin scattering in LiCAF and LiSAF crystals: дис. – Oklahoma State University, 1993.
27. Klimm D., Lacayo G., Reiche P. Growth of Cr: LiCaAlF_6 and Cr: LiSrAlF_6 by the Czochralski method // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – Т. 210. – № 4. – С. 683–693.
28. 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.
29. Shimamura K., Sato H., Bensalah A., Machida H., Sarukura N., Fukuda T. Growth of LiCaAlF_6 single crystals with an extended diameter and their optical characterizations // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Т. 343. – № 1–2. – С. 204–210.
30. Shimamura K., Baldochi S. L., Ranieri I. M., Sato H., Fujita T., Mazzocchi V. L., Parente C. B. R., Paiva-Santos C. O., Santilli C. V., Sarukura N., Fukuda T. Crystal growth of Ce-doped and undoped LiCaAlF_6 by the Czochralski technique under CF_4 atmosphere // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – Т. 223. – № 3. – С. 383–388.
31. Федоров В. А., Кузнецов Н. Т. Анализ и исследование полупроводниковых материалов. – Самара: Изд-во СГАУ, 2008.
32. Yang M., Loyd M., Shi J., Li H., Zhao X., Ren G., Melcher C. L., Wu Y. LiCaAlF_6 : Eu and LiCaAlF_6 : Ce single crystals grown by the vertical Bridgman method in a nonvacuum atmosphere and their optical and scintillation properties // *Crystal Growth & Design*. – 2021. – Т. 21. – № 2. – С. 847–853.
33. Klimm D., Reiche P. Nonstoichiometry of the new laser host LiCaAlF_6 // *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*. – 1998. – Т. 33. – № 3. – С. 409–416.

34. Sato H., Machida H., Shimamura K., Bensalah A., Satonaga T., Fukuda T., Mihokova E., Dusek M., Nikl M., Vedda A. Color centers in LiCaAlF₆ single crystals and their suppression by doping // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Т. 91. – № 9. – С. 5666–5670.
35. Багдасаров Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с.
36. Файзрахманова И. С. Влияние магнитных полей на течения и тепломассоперенос при выращивании кристаллов из расплава: дис. – Пермский государственный университет, 2007.
37. Shavelev A. A., Nizamutdinov A. S., Marisov M. A., Farukhshin I. I., Morozov O. A., Rakhimov N. F., Lukinova E. V., Korableva S. L., Semashko V. V. Single crystals with advanced laser properties LiCaAlF₆: Ce³⁺ grown by Bridgman technique // *Journal of Crystal Growth*. – 2018. – Т. 485. – С. 73–77.
38. Shimamura K., Mujilatu N., Nakano K., Baldochi S. L., Liu Z., Ohtake H., Sarukura N., Fukuda T. Growth and characterization of Ce-doped LiCaAlF₆ single crystals // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – Т. 197. – № 4. – С. 896–900.
39. Fromzel V. A., Prasad C. R. A tunable, narrow linewidth, 1 kHz Ce: LiCAF laser with 46% efficiency // *Advanced Solid-State Photonics*. – Optica Publishing Group, 2003. – С. 203.
40. Chai B. H. T., Lefaucheur J.-L., Stalder M., Bass M. Cr: LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ tunable laser // *Optics Letters*. – 1992. – Т. 17. – № 22. – С. 1584–1586.
41. Castillo V. K., Quarles G. J., Chang R. S. F. Material and laser characterization of Ce, Na: LiSr_xCa_{1-x}AlF₆ compounds // *Laser Crystals, Glasses, and Nonlinear Materials Growth and Characterization*. – SPIE, 2003. – Т. 4970. – С. 22–34.
42. Wellmann B., Spence D. J., Coutts D. W. Tunable continuous-wave deep-ultraviolet laser based on Ce: LiCAF // *Optics Letters*. – 2014. – Т. 39. – № 5. – С. 1306–1309.
43. Yokota Y., Kurosawa S., Fukuda K., Kamada K., Yoshikawa A. Growth and scintillation properties of Ce: Li(Ca,Ba)AlF₆ scintillator crystals // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2013. – Т. 61. – № 1. – С. 419–423.

44. Spence D. J., Liu H., Coutts D. W. Low-threshold miniature Ce: LiCAF lasers // *Optics Communications*. – 2006. – T. 262. – № 2. – C. 238–240.
45. Granados E., Coutts D. W., Spence D. J. Mode-locked deep ultraviolet Ce: LiCAF laser // *Optics Letters*. – 2009. – T. 34. – № 11. – C. 1660–1662.
46. Pham M. H., Cadatal-Raduban M., Luong M. V., Le H. H., Yamanoi K., Nakazato T., Shimizu T., Sarukura N., Nguyen H. D. Numerical simulation of ultraviolet picosecond Ce: LiCAF laser emission by optimized resonator transients // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2014. – T. 53. – № 6. – C. 062701.
47. Hai L. H., Hung N. D., Quema A. V., Diwa G. A., Murakami H., Ono S., Sarukura N. Ce³⁺-doped LiCaAlF₆ crystals as a solid-state ultraviolet saturable absorber and role of excited state absorption // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2005. – T. 44. – № 11R. – C. 7984–7986.
48. Bensalah A., Shimamura K., Liu Z., Sarukura N., Fukuda T. Growth and laser performance of Ce-doped LiCaAlF₆ and LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF₆ single crystals for UV laser applications // *Growth, Fabrication, Devices, and Applications of Laser and Nonlinear Materials*. – SPIE, 2001. – T. 4268. – C. 167–174.
49. Liu Z., Kozeki T., Suzuki Y., Sarukura N., Shimamura K., Fukuda T., Hirano M., Hosono H. Chirped-pulse amplification of ultraviolet femtosecond pulses by use of Ce³⁺: LiCaAlF₆ as a broadband, solid-state gain medium // *Optics Letters*. – 2001. – T. 26. – № 5. – C. 301–303.
50. Marshall C. D., Speth J. A., Payne S. A., Krupke W. F., Quarles G. J., Castillo V., Chai B. H. T. Ultraviolet laser emission properties of Ce³⁺-doped LiSrAlF₆ // *Advanced Solid State Lasers*. – Optica Publishing Group, 1994. – C. 389–394.
51. Tsuboi T., Petrov V., Noack F., Shimamura K. Femtosecond relaxation in Ce³⁺ ions in LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – T. 323. – C. 688–691.
52. Takahashi H., Sakai M., Ono S., Sarukura N., Sato H., Fukuda T. Optical property of Ce³⁺-ion-doped LiCaAlF₆ crystal in vacuum ultraviolet region // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2003. – T. 42. – № 6B. – C. L660–L662.

- 53.** Shiran N., Gektin A., Neicheva S., Voronova V., Kornienko V., Shimamura K., Ichinose N. Energy storage in Ce-doped LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 crystals // *Radiation Measurements*. – 2004. – T. 38. – № 4–6. – C. 459–462.
- 54.** McClure D. S. Interconfigurational and charge transfer transitions // *Electronic States of Inorganic Compounds: New Experimental Techniques: Lectures Presented at the NATO Advanced Study Institute held at the Inorganic Chemistry Laboratory and St. John's College, Oxford, 8–18 September 1974*. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1975. – C. 113–139.
- 55.** Ehrlich D. J., Moulton P. F., Osgood R. M. Ultraviolet solid-state Ce: YLF laser at 325 nm // *Optics Letters*. – 1979. – T. 4. – № 6. – C. 184–186.
- 56.** Okada F., Togawa S., Ohta K., Koda S. Solid-state ultraviolet tunable laser: A Ce^{3+} doped LiYF_4 crystal // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – T. 75. – № 1. – C. 49–53.
- 57.** Sarukura N., Dubinskii M. A., Liu Z., Semashko V. V., Naumov A. K., Korableva S. L., Abdulsabirov R. Yu., Edamatsu K., Suzuki Y., Itoh T., Segawa Y. Ce^{3+} -activated fluoride crystals as prospective active media for widely tunable ultraviolet ultrafast lasers with direct 10-ns pumping // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 1995. – T. 1. – № 3. – C. 792–804.
- 58.** Yokota Y., Yamaji A., Kurosawa S., Kamada K., Yoshikawa A. Control of mean ionic radius at Ca site by Sr co-doping for Ce doped LiCaAlF_6 single crystals and the effects on optical and scintillation properties // *Optical Materials*. – 2014. – T. 36. – № 12. – C. 1950–1953.
- 59.** Castillo V. K., Quarles G. J. Progress in the crystal growth of Ce: colquiriites // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – T. 174. – № 1–4. – C. 337–341.
- 60.** Marshall C. D., Speth J. A., Payne S. A., Krupke W. F., Quarles G. J., Castillo V., Chai B. H. T. Ultraviolet laser emission properties of Ce^{3+} -doped LiSrAlF_6 and LiCaAlF_6 // *Journal of the Optical Society of America B*. – 1994. – T. 11. – № 10. – C. 2054–2065.
- 61.** Pfann W. G. Principles of Zone-Melting // *JOM*. – 1952. – T. 4. – C. 747–753.
- 62.** Abdulsabirov R. Yu., Dubinskii M. A., Korableva S. L., Naumov A. K., Semashko V. V., Stepanov V. G., Zhuchkov M. S. Crystal growth, EPR and site-selective

- laser spectroscopy of Gd^{3+} -activated $LiCaAlF_6$ single crystals // *Journal of Luminescence*. – 2001. – Т. 94. – С. 113–117.
- 63.** Yamaga M., Inoue T., Yabashi S., Honda M., Wells J.-P. R., Shimamura K., Fukuda T. Site symmetry and crystal field splittings of Ce^{3+} in $LiLuF_4$ and $LiSr_{0.8}Ca_{0.2}AlF_6$ // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2002. – Т. 157. – № 6–12. – С. 977–982.
- 64.** Semashko V. V., Dubinskii M. A., Abdulsabirov R. Yu., Naumov A. K., Korableva S. L., Sherbakova N. K., Klimovitskii A. E. Investigation of multisite activation in $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$ crystals using stimulated quenching of luminescence // *Laser Physics*. – 1995. – Т. 5. – № 1. – С. 69–72.
- 65.** Shavelev A. A., Nizamutdinov A. S., Semashko V. V., Marisov M. A. Growth of solid solutions with colquiriite structure $LiCa_{0.2}Sr_{0.8}AlF_6: Ce^{3+}$ // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2014. – Т. 560. – № 1. – С. 012001.
- 66.** Popov P. A., Sidorov A. A., Kul'chenkov E. A., Anishchenko A. M., Avetissov I. Ch., Sorokin N. I., Fedorov P. P. Thermal conductivity and expansion of PbF_2 single crystals // *Ionics*. – 2017. – Т. 23. – С. 233–239.
- 67.** Шакиров А. А. Исследование примесных центров ионов Ce^{3+} в активных средах УФ диапазона на основе смешанных кристаллов $LiSr_xCa_{1-x}AlF_6: Ce^{3+}$: Выпускная квалификационная работа магистратуры. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2019.
- 68.** Казаков Б. Н., Сафиуллин Г. М., Яковлева Ж. С. Интерференционно-теневой прибор на базе интерферометра Жамена для контроля оптического качества лазерных кристаллов // *Приборы и техника эксперимента*. – 1993. – № 1. – С. 189–193.
- 69.** Шакиров А. А. Рост смешанных кристаллов $LiCa_{1-x}Sr_xAlF_6$, их теплофизические и оптические свойства при активации различными ионами переходных металлов и редких земель: Выпускная научно-квалификационная работа аспирантуры. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2023.

70. Храмов А. С., Лукьянов И. В. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть IV. – Казань: К(П)ФУ, 2009.
71. Klimm D., Rabe M., Bertram R., Uecker R., Parthier L. Phase diagram analysis and crystal growth of solid solutions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – Т. 310. – № 1. – С. 152–155.
72. Klimm D., Reiche P. Comments on “Phase equilibria in the pseudo-binary systems LiF-CaAlF_5 and LiF-SrAlF_5 ” // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Т. 249. – № 1–2. – С. 388–390.
73. Lubarda V. A. On the effective lattice parameter of binary alloys // *Mechanics of Materials*. – 2003. – Т. 35. – № 1–2. – С. 53–68.
74. De Yoreo J. J., Atherton L. J., Roberts D. H. Elimination of scattering centers from Cr: LiCaAlF_6 // *Journal of Crystal Growth*. – 1991. – Т. 113. – № 3–4. – С. 691–697.
75. Попов П. А., Федоров П. П., Осико В. В. Теплопроводность монокристаллов со структурой флюорита: фторид кадмия // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52. – № 3. – С. 469.
76. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. – М.: Мир, 1979. – 286 с.
77. Семашко В. В. Спектроскопия и вынужденное излучение новых активных сред для твердотельных перестраиваемых лазеров ультрафиолетового диапазона спектра: дис. – Казань: Казанский государственный университет, 1993.
78. Makhov V. N., Kirm M., Stryganyuk G., Vielhauer S., Zimmerer G., Malkin B. Z., Solovyev O. V., Korableva S. L. 5d-4f luminescence of Ce^{3+} , Gd^{3+} and Lu^{3+} in LiCaAlF_6 // *Journal of Luminescence*. – 2012. – Т. 132. – № 2. – С. 418–424.
79. 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.
80. Semashko V. V., Naumov A. K., Nizamutdinov A. S., Abdulsabirov R. Yu., Korableva S. L. Laser tests as a tool for studying photodynamic processes in UV active media // *International Workshop on Quantum Optics 2003*. – SPIE, 2004. – Т. 5402. – С. 421–429.