

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

Горобець Юрій Миколайович

УДК[548.5:546]:621.375.826:539.1.074.3

Вплив складу активаторних домішок на формування структурних дефектів
і властивості лазерних монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$

05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво
електронної техніки

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 2019 р.

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті монокристалів Національної академії наук України.

Науковий керівник доктор технічних наук, старший науковий співробітник **Космина Мирон Богданович**, Інститут монокристалів НАН України.

Офіційні опоненти:

Доктор технічних наук, професор **Чугай Олег Миколайович**, Національний аерокосмічний університет ім. М.Є.Жуковського, професор кафедри фізики.

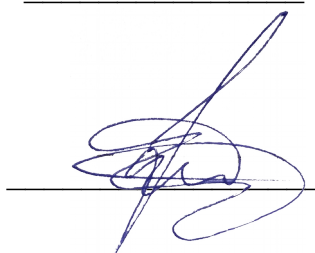
Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник **Галкін Сергій Миколайович**, Інститут скінтіляційних матеріалів НАН України, старший науковий співробітник лабораторії тугоплавких скінтіляційних матеріалів.

Захист відбудеться “___” _____ 2019 р о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.64.052.04 при Харківському національному університеті радіоелектроніки за адресою: 61166, м.Харків, проспект Науки, 14.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Харківського національного університету радіоелектроніки за адресою: 61166, м.Харків, проспект Науки, 14.

Автореферат розісланий “___” _____ 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Є.А. Разумов-Фризюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Одним із шляхів вирішення задачі розширення спектрального діапазону лазера та зміщення його в безпечний для людського ока діапазон ($>1,5$ мкм) є використання ефекту вимушеного комбінаційного розсіювання (ВКР). Перспективним є використання одного кристала в якості активного лазерного середовища та ВКР конвертора. Серед досліджених кристалічних матриць, що поєднують лазерну генерацію та ефективне ВКР перетворення, можна виділити клас вольфраматів та молібдатів з двовалентними катіонами, які відносяться до структурного типу “шеєліт” MAO_4 (M-Ca, Sr, Ba, Pb; A-Mo, W). Їх кристалічна структура дозволяє введення активаторів з різною електронною конфігурацією різними способами, наприклад [1*-4*].

Суттєвою проблемою при активації кристалів є порушення регулярної структури кристалічної ґратки, яке пов'язане з вбудовуванням іонів з відмінним зарядовим станом та іонним радіусом. В роботі [1*] досліджено порушення регулярної структури кристалічної ґратки в кристалах SrAO_4 (A-Mo, W) і PbWO_4 , активованих іонами Nd^{3+} і Er^{3+} , відповідно. Це пов'язане з існуванням оптичних центрів з різною симетрією оточення іонів активатора, кількість яких знаходиться в прямій залежності від концентрації активатора. Проблему вирішують введенням співактиваторів, які виконують роль компенсаторів надлишкового заряду. Введення танталу (Ta^{5+}), що заміщає вольфрам (W^{6+}) в якості співактиваторної домішки, компенсує надмірний заряд неодиму (Nd^{3+}) в кристалах SrWO_4 .

Введення іонів активатора та співактиватора сприяє утворенню мультицентрових структур, що призводить до зниження ефективності генерації та ВКР перетворення. Існують роботи, в яких увага приділяється створенню матеріалів з мінімальною кількістю активаторних центрів.

В роботі [4*] авторам вдалося добитися формування одного типу активаторних центрів за рахунок введення іона співактиватора (Na^+) у кристал $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

Щодо використання іонів Nb^{5+} існує протиріччя. Зокрема автори роботи [4*] стверджують, що (Nb^{5+}) покращує оптичну якість кристалів. У той же час, автори [2*] вказують на появу додаткового оптичного центру при співактивації ніобієм. Крім цього, автори [2*] спостерігали зміну структури оптичних центрів, як при зміні концентрації неодиму, так і при зміні концентрації співактиваторів (Na і Nb).

Згідно [4*] для вирощування монокристалів SrWO_4 в розплав додавався Nb_2O_5 в співвідношенні один до одного з неодимом і цим досягалося поліпшення оптичних властивостей. На цих монокристалах отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1517 нм з ефективністю 1,8% в результаті ВКР перетворення. Це свідчить про перспективність застосування кристала SrWO_4 у якості середовища для ВКР лазерів, які генерують випромінювання в безпечному для очей людини діапазоні.

Монокристали PbMoO_4 і PbWO_4 мають ряд переваг у порівнянні з іншими вольфраматами та молібдатами. А саме, ці кристали демонструють максимальну ефективність ВКР перетворення серед класу вольфраматів та молібдатів. Ефективність лазерної генерації цих кристалів знаходиться на одному рівні з комерційним кристалом $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ [3]. Для кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ отримано генерацію з одночасним ВКР перетворенням. Крім цього, ці сполуки конгруентно плавляться при температурах $1060\text{ }^\circ\text{C}$ та $1120\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно, та не мають фазових переходів. Це дозволяє використовувати безпосередньо кристалізацію із розплаву, а саме метод Чохральського. Однак існує ряд проблем, які потребують вирішення. Відомо, що ефективність ВКР перетворення суттєво підвищується із зростанням інтенсивності накачування. Це обумовлює високі вимоги до променевої міцності кристалів. В свою чергу на променеву міцність впливають фактори, пов'язані з зарядовою компенсацією та рівнем внутрішніх механічних напружень, які створюються в процесі неізовалентного заміщення іонами Nd^{3+} катіонів кристалічної матриці. Бажаним для лазерної генерації є використання кристалів з одним типом оптичних центрів. Наявність декількох центрів може призводити до лазерної емісії на різних довжинах хвиль з різними порогами генерації та міжцентровим переносом енергії. Таким чином важливо визначити шляхи створення лазерного матеріалу з одним типом оптичних центрів.

Відомо, що в розплавах сполук складних оксидів, зберігаються аніонні комплекси. Тому використання різних сполук неодиму для активації кристалів PbMoO_4 і PbWO_4 може впливати на механізм зарядової компенсації та формування активаторних центрів в монокристалах.

На початок виконання роботи були відомі дані про кристалічну структуру монокристалів PbMoO_4 і PbWO_4 , але дані про структуру активаторних центрів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ були неповні та суперечливі. Була відсутня інформація про вплив складу активаторних домішок на формування точкових дефектів в монокристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

Таким чином, при вирощуванні монокристалів зі структурою «шеєліт» для активних середовищ лазерів з прогнозованими властивостями необхідно дослідити вплив концентрації Nd і співактиваторів на структуру оптичних центрів, що визначають спектрально-кінетичні параметри кристалів.

Встановлення структури активаторних центрів в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від концентрації активатора і способів його введення дозволить визначити шляхи підвищення функціональних характеристик активних елементів на основі цих кристалів.

Дослідження впливу складів активаторних домішок на формування структурних дефектів і властивості лазерних монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ дасть можливість вибрати оптимальні склади домішок та умови

отримання кристалів для виготовлення вдосконалених елементів ВКР лазерів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась у відповідності до науково - дослідних робіт (НДР), які проводилися у Інституті монокристалів НАН України в рамках виконання наукових програм і тем, а саме: НДР "Монокристали вольфраматів і молібдатів активовані рідкісноземельними елементами для лазерної та сцинтиляційної техніки" (шифр "Спектр-1", 2005-2007рр.), № держреєстрації 0105U001132; НДР "Леговані монокристали вольфраматів, молібдатів та сполук групи A^{IV} - нові активні матеріали для лазерної техніки", (шифр "Дніпро", 2008 р.), № держреєстрації 0108U004818; НДР "Нові лазерні і нелінійно-оптичні середовища на основі кристалів подвійних боратів і твердих розчинів вольфраматів і молібдатів" (шифр "Черемош", 2017 р.), № держреєстрації 0116U008103.

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є вибір оптимального складу активаторних домішок, концентрації неодиму та технологічних умов отримання монокристалів $PbMoO_4:Nd^{3+}$ і $PbWO_4:Nd^{3+}$ для виготовлення елементів ВКР лазерів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі *основні задачі*:

- визначити особливості синтезу шихти із суміші вихідних сполук та умови вирощування кристалів $PbMoO_4$ і $PbWO_4$ методом Чохральського, чистих і активованих Nd^{3+} , без дефектів (домішкових фаз, включень, тріщин) та низьким рівнем внутрішніх механічних напружень.
- методами рентгенівської дифракції, діелектричної та оптичної спектроскопії визначити типи і концентрації точкових дефектів в монокристалах $PbMoO_4:Nd^{3+}$ і $PbWO_4:Nd^{3+}$ в залежності від складу активаторних домішок і концентрацій неодиму та встановити структури активаторних центрів з урахуванням механізмів зарядової компенсації.
- оцінити рівень внутрішніх напружень за допомогою оптично-поляризаційного метода та дослідити механічні характеристики монокристалів $PbMoO_4$ і $PbWO_4$ в залежності від складу активаторної домішки та концентрації неодиму.
- на основі визначених структур активаторних центрів в кристалах $PbMoO_4:Nd^{3+}$, $PbWO_4:Nd^{3+}$ в залежності від концентрації неодиму і способу його введення, вибрати оптимальні склади домішок та умови отримання кристалів для виготовлення вдосконалених елементів ВКР лазерів.

Об'єкт дослідження — монокристали молібдату та вольфрамату свинцю активовані Nd_2O_3 , $NdNbO_4$, $Nd_2(MoO_4)_3$, $NaNd(MoO_4)_2$ та $Nd_2(WO_4)_3$, відповідно.

Предмет дослідження - діелектричні та оптичні властивості, механізми зарядової компенсації та процеси формування структури оптичних центрів в монокристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ та $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу активаторної домішки та концентрації неодиму.

Методи дослідження - рентгенівської дифракції для дослідження особливостей кристалічної структури, імпедансної спектроскопії для дослідження електрично-активних дефектів, оптичної спектроскопії для дослідження характеристик оптичних центрів, метод Віккерса для встановлення мікротвердості, застосування поляризаційно-оптичного методу для оцінки рівня внутрішніх напружень.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Встановлено, що в усіх вирощених методом Чохральського кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ іони Nd^{3+} займають кристалографічну позицію свинцю, вакансії кисню відсутні; для кристалів, вирощених із розплавів $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ і $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ визначені концентрації вакансій молібдену, а для кристалів вирощених з розплаву $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$ встановлена їх відсутність; локальне оточення Nd в кристалічній ґратці залежить від складу активаторних домішок Nd_2O_3 , NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$.

2. Вирощування кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ із розплавів $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$ і $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$ призводить до формування одного типу активаторних центрів, а із розплавів $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ і $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ – більше, ніж один.

3. Для кристалів $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$, вирощених із розплавів $\text{PbWO}_4\text{-Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, встановлена трансформація активаторного центру з $2(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + \text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ на $(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + (\text{Nd}_{\text{W}}^{3+})^{3-} + (\text{V}_{\text{O}})^{2+}$ при збільшенні концентрації неодиму в кристалі з 0,48 до 0,55 ат. %.

4. Максимальне значення променевої стійкості 90 Дж/см^2 демонструє кристал $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ з одним типом активаторних центрів, активований Nd_2O_3 . Променева стійкість кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, які мають два та більше активаторних центрів, і до складу яких входить співактиватор (Nb і Na) знаходяться в інтервалі $25 - 60 \text{ Дж/см}^2$ (активація домішками $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, NdNbO_4 , і $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$).

Практичне значення одержаних результатів

Визначено оптимальний концентраційний склад активаторних домішок і спосіб активації монокристалів вольфрамату і молібдату свинцю для виготовлення лазерних елементів ВКР лазерів. Розроблений лабораторний регламент №73/1016 «Вирощування монокристалів вольфрамату, молібдату свинцю та їх твердих розчинів для ВКР лазерів» може бути використаний для

виробництва та практичного застосування лазерних елементів, що мають покращені параметри в порівнянні з існуючими. Оптимальні умови активації кристалів PbMoO_4 та PbWO_4 дозволили отримати елементи, які поєднують у собі високу хімічну стійкість (в порівнянні з гігроскопічним кристалом $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і зрівнянну ефективність лазерної генерації з комерційним кристалом $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$). Розроблений метод вирощування з розплаву більш технологічний і високопродуктивний в зрівнянні з розчин-розплавним методом, який застосовується для вирощування кристалів $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$. Тривалість розробленого технологічного циклу вирощування кристалів в ~ 6 разів коротша.

Спосіб отримання даних з датчика ваги струнного типу захищено патентом України. Завдяки використанню вдосконаленого датчика ваги вирощуваного кристала вдосконалено технологічний процес вирощування кристалів вольфраматів і молібдатів.

Особистий внесок здобувача.

Полягає в участі у формулюванні мети дослідження та плануванні експериментів; вдосконаленні ростового обладнання [1]; визначенні температурно-часових режимів та проведенні синтезу сполук, вирощуванні монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$, активованих різними сполуками [3-5,8]; проведенні експериментів по дослідженню діелектричних властивостей; дослідженню оптичного пропускання, люмінесценції та кінетики загасання люмінесценції [2, 3, 5-7]; обробці та узагальненні результатів досліджень, підготовці наукових праць до публікації та доповідей на наукових конференціях.

Публікації та апробація роботи.

За темою дисертації опубліковано 7 наукових статей у фахових наукових виданнях і 6 тез доповідей, одержано 1 патент.

Результати досліджень доповідались та обговорювались на національних та міжнародних конференціях: Всеукраїнська конференція молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" (Київ, 12-14 листопада, 2008р.); The 16th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy "ICCGE-16" (Beijing, August 8-13, 2010); XIV Национальная конференция по росту кристаллов "НКРК-2010" (Москва, 6-10 декабря, 2010г.); Конференция стран СНГ по росту кристаллов "РК СНГ-2012" (Харьков, 1-5 октября, 2012г.); The 17th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy "ICCGE-16" (Warsaw, August 11-16, 2013); VII International Conference for Young Scientists "Low Temperature physics" (Kharkiv, June 6-10, 2016).

Структура і обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел (104 найменування). Повний обсяг дисертації - 136 сторінок, включаючи 70 рисунків, 20 таблиць та 4 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, показано зв'язок роботи з науковими програмами та темами, сформульовано мету дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відображено особистий внесок автора, наведено відомості щодо апробації результатів роботи, висвітлено основні результати роботи.

У першому розділі приведено аналітичний огляд літератури. Приведені приклади використання матеріалів, які поєднують функції активного лазерного середовища та ВКР конвертора. Це забезпечує розширення спектрального діапазону лазера та зміщення довжини хвилі його випромінювання в безпечний для людського ока діапазон ($>1,5$ мкм). Зроблено порівняльний аналіз властивостей кристалічних матеріалів з точки зору ефективності ВКР перетворення. Встановлено, що найбільш перспективними матеріалами є тетрагональні монокристали з двовалентними катіонами, які відносяться до структурного типу “шеєліт” MAO_4 (M-Ca, Sr, Ba, Pb; A-Mo, W). Визначена перспективність використання монокристалів $PbMoO_4$ і $PbWO_4$, яка обумовлена кращими у своєму ряді показниками коефіцієнту ВКР посилення та можливістю їх застосування в якості активного лазерного середовища з функцією одночасного ВКР перетворення. Розглянута їх кристалічна структура, описані характерні дефекти кристалічної структури та оптичні центри, які утворюються при активації рідкісноземельними елементами та їх вплив на оптичні властивості кристалів. Приведені дані про механізми оптичного пробою в кристалах та визначені шляхи підвищення променевої стійкості кристалів. Надана інформація про методи вирощування кристалів зі структурним типом “шеєліт”. Визначені шляхи оптимізації технології вирощування кристалів.

У другому розділі приведені експериментальні методики та апаратура, які були використані у цій роботі. Описані методики рентгеноструктурних досліджень, досліджень електрично-активних дефектів кристалів $PbMoO_4:Nd^{3+}$ і $PbWO_4:Nd^{3+}$ методами імпедансної спектроскопії, вимірювання спектрально-кінетичних характеристик кристалів, оцінювання рівня механічних напружень у кристалах за допомогою вимірювання кута аномальної двовісності, вимірювання теплофізичних параметрів кристалів за допомогою методу диференційного термічного аналізу, вимірювання мікротвердості методом Віккерса.

Третій розділ присвячений вибору технологічних умов вирощування монокристалів $PbMoO_4:Nd^{3+}$ і $PbWO_4:Nd^{3+}$. Показана можливість варіювання

структурою оптичних активаторних центрів введенням в кристали попередньо синтезованих сполук неодиму: для кристала $\text{PbMoO}_4 - \text{Nd}_2\text{O}_3$, NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, для кристала $\text{PbWO}_4 - \text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$. Використання різних активаторних домішок викликано необхідністю вибору оптимального механізму зарядової компенсації іона Nd^{3+} .

Для виготовлення шихти застосовували твердофазний синтез. При вирощуванні кристалів із розплавів $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$ та $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$ співвідношення PbO/MoO_3 відповідало стехіометричному. При вирощуванні кристалів з розплавів $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ та $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ співвідношення PbO/MoO_3 зміщувалося в бік надлишку MoO_3 . Вирощування активованих кристалів $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ проводилося із розплавів збагачених WO_3 . Ростові експерименти проведені на ростових установках "Кристал-3М" і "Аналог" з нагрівачами індуктивного типу у повітряній атмосфері.

При вирощуванні серій монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в різних теплових умовах характерними є випадки втрат стабільності фронту кристалізації, що призводить до сильного відхилення кристалічної булі від циліндричної форми, захвату розплаву, сильного термонапруження кристалів. Встановлено, що позбавитись нестабільності фронту кристалізації можна оптимізацією конструкції кристалізаційного вузла, або зміною теплових властивостей кристалів шляхом легування. При оптимізації теплових умов і удосконаленні апаратури для вирощування було встановлено, що при вирощуванні кристалів зі співвідношенням $D_{\text{кр}}/D_{\text{т}} \geq 0,45$ і при $\partial T/\partial z \sim 15\text{-}25$ °C/см морфологія кристалів не була циліндричною. Нами проаналізовано такий випадок вирощування монокристалів з урахуванням теплофізичних параметрів кристалів. Відомо, що швидкість росту кристалу у напрямку Z може бути визначена з виразу (1). Для тетрагональних кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 з просторовою групою $I4_1/a$, коефіцієнт теплопровідності λ є тензором другого порядку і може бути записаний у вигляді (2):

$$V_z = \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad (1)$$

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & 0 \\ -\lambda_{21} & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33} \end{pmatrix} \quad (2)$$

В умовах малих осьових температурних градієнтів це призводить до зрівнювання швидкостей росту уздовж осьового та радіального напрямків. Наслідком є спіральна морфологія та сильні термомеханічні напруження. Варіюванням умовами вирощування кристалів були встановлені оптимальні температурні градієнти в зоні росту $\partial T/\partial z = 50\text{-}70$ °C/см і співвідношення $D_{\text{кр}}/D_{\text{т}} = 0,4$.

Суттєвим фактором, що впливає на оптичну якість кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$, є порушення стехіометрії розплаву, яке обумовлено активним випаровуванням елементів розплаву з його поверхні в процесі росту. Проблема випаровування елементів розплаву вирішувалась шляхом зменшення теплового градієнту в зоні кристалізації та максимального перекриття дзеркала розплаву об'ємом вирощуваного кристала.

Розроблені технологічні способи дозволили знизити термомеханічні напруження в кристалах, запобігти руйнуванню кристалів в процесі росту та механічної обробки. Оптимізовано технологічні умови вирощування досконалих лазерних кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ та $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в інтервалах концентрацій активатора неодиму до 7,7 ат.% та до 0,55 ат.%, відповідно. Це дозволило виростити чисті та активовані кристали PbMoO_4 і PbWO_4 , які не містили центрів розсіяння, домішок іншої фази і тріщин, розробити технологію отримання лазерних елементів із монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ для ВКР лазерів.

Четвертий розділ. У розділі представлено дані досліджень кристалічної структури кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу активаторних домішок та концентрації активатора за допомогою методів рентгенівської дифракції (РД). Для кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ досліджені точкові дефекти, встановлено склад кристалів в залежності від складу активаторних домішок. Методом Віккерса визначені мікротвердість і її залежність від складу активаторних домішок та концентрації неодиму в кристалі, проведено оцінку внутрішніх механічних напружень в кристалах.

При активації монокристалів PbMoO_4 різними сполуками неодиму (при концентрації неодиму в кристалі до 7,7 ат.%), а також при активації монокристалів PbWO_4 сполукою $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ (при концентрації неодиму в кристалі 0,55 ат.%), просторова група ($I4_1/a$, $Z=4$) і тетрагональна сингонія цих кристалів залишається незмінною і відповідає просторовій групі і сингонії номінально чистих кристалів молібдату та вольфрамату свинцю.

Методом порошкової дифракції встановлено зміни у параметрах елементарної комірки кристалів PbMoO_4 при активації Nd^{3+} і співактивації (Na^+ , Nb^{5+}) (табл. 1).

Таблиця 1. Параметри елементарної комірки та мікротвердість H_v (площина (001)) кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу активаторних домішок

	Активаторна домішка; концентрація Nd в кристалі, ат.%				
	Номінально чистий	Nd_2O_3 ; 1,92	$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$; 2,05	$\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$; 2,05	NdNbO_4 ; 2,05
a, Å	5,43641(8)	5,43394(3)	5,43389(4)	5,43099(4)	5,43386(4)
c, Å	12,10838(10)	12,10095(11)	12,10049(13)	12,08866(12)	12,08813(12)
V, Å ³	357,844	357,313(5)	357,293(5)	356,563(5)	356,925(5)
H_v , кг/мм ²	169,8	185	194,4	152,2	198,3

Як можна бачити з приведених даних, у всіх випадках спостерігається зменшення параметрів елементарної комірки, що пов'язано з заміщенням іонів Pb^{2+} іонами Nd^{3+} з меншим іонним радіусом.

На відміну від кристалів $PbMoO_4:Nd^{3+}$, в яких зі збільшенням концентрації неодиму спостерігається зменшення об'єму елементарної комірки, в кристалах $PbWO_4:Nd^{3+}$ об'єм елементарної комірки спочатку зростає, потім з ростом концентрації - зменшується (табл. 2).

Таблиця 2. Залежність параметрів елементарної комірки a , c та мікротвердості H_v (площина (001)) кристалів $PbWO_4:Nd^{3+}$ від концентрації Nd^{3+} в кристалі.

	Активатор; концентрація Nd в кристалі, ат.%(активаторна домішка $Nd_2(WO_4)_3$)		
	Чистий	0,48	0,55
a , Å	5,46240(10)	5,44284(2)	5,45244(2)
c , Å	12,04822(3)	12,01619(7)	12,02926(5)
V , Å ³	359,423	355,974(3)	357,619(2)
H_v , кг/мм ²	144,3	192,6	194,75

Методом Віккерса була досліджена мікротвердість зразків $PbMoO_4:Nd^{3+}$ на площині (001). Мікротвердість монокристалів $PbMoO_4:Nd^{3+}$ зростає з ростом концентрації неодиму в кристалі, що обумовлено зменшенням об'єму елементарної комірки кристала (рис. 1). При використанні домішок Nd_2O_3 , $Nd_2(MoO_4)_3$ та $NdNbO_4$ мікротвердість підвищується на 15%, що пов'язано зі зменшенням об'єму кристалічної комірки (табл. 1). У випадку $NaNd(MoO_4)_2$ спостерігається зменшення мікротвердості при зменшенні об'єму елементарної комірки.

Для кристалів $PbWO_4:Nd^{3+}$ відмічено зростання мікротвердості на 34% відносно номінально чистого кристалу $PbWO_4$ (табл. 2).

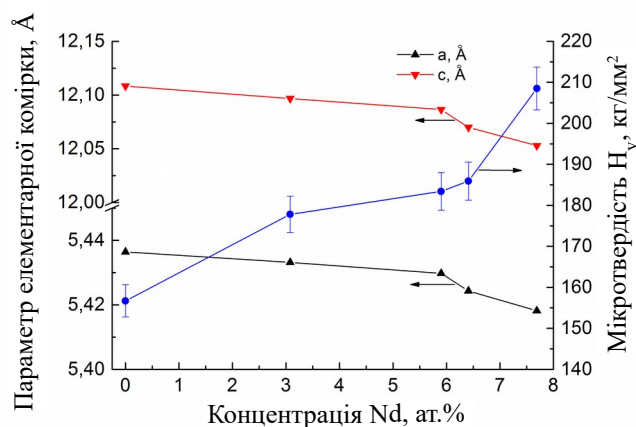


Рис. 1. Залежність параметрів елементарної комірки a , c та мікротвердості H_v на площині (001) кристала $PbMoO_4:Nd^{3+}$ від концентрації Nd^{3+} в кристалі. Активація сполукою $Nd_2(MoO_4)_3$.

Для кристалів $PbMoO_4$ за допомогою повно-профільного методу аналізу результатів рентгенівської дифракції було встановлено фактичний склад кристалів з урахуванням точкових дефектів (табл. 3).

Таблиця 3. Склад кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу домішки.

Активаторна домішка	Концентрація Nd в кристали, ат.%	Склад кристалів
-	-	$\text{Pb}^{2+}(\text{Mo}^{6+}_{0,997(2)}\text{V}_{0,003})\text{O}_4$
Nd_2O_3	1,92	$(\text{Pb}^{2+}_{0,970(2)}\text{Nd}^{3+}_{0,030})(\text{Mo}^{6+}_{0,995(2)}\text{V}_{0,005})\text{O}_4$
NdNbO_4	2,05	$(\text{Pb}^{2+}_{0,975(2)}\text{Nd}^{3+}_{0,025})(\text{Mo}^{6+}_{0,975}\text{Nb}^{5+}_{0,025})\text{O}_4$
$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	2,05	$(\text{Pb}^{2+}_{0,980(2)}\text{Nd}^{3+}_{0,020})(\text{Mo}^{6+}_{0,997(2)}\text{V}_{0,003})\text{O}_4$
$\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$	2,05	$(\text{Pb}^{2+}_{0,954}\text{Nd}^{3+}_{0,035}\text{Na}^{+}_{0,011})(\text{Mo}^{6+}_{0,996(2)}\text{V}_{0,004})\text{O}_4$

При активації монокристалів PbMoO_4 (домішки Nd_2O_3 , NdNbO_4 , $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$) при концентрації неодиму у кристалі 1,92-2,05 ат.%, у всіх випадках неодим вбудовується у кристалографічну позицію свинцю. Зафіксована наявність молібденових вакансій V. Вакансій кисню не встановлено. У випадку активації сполукою NdNbO_4 , іони Nb^{5+} вбудовуються в кристалографічну позицію молібдену та відсутні вакансії молібдену. У випадку активації сполукою $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, відбувається заміщення іонів Pb^{2+} іонами Na^+ .

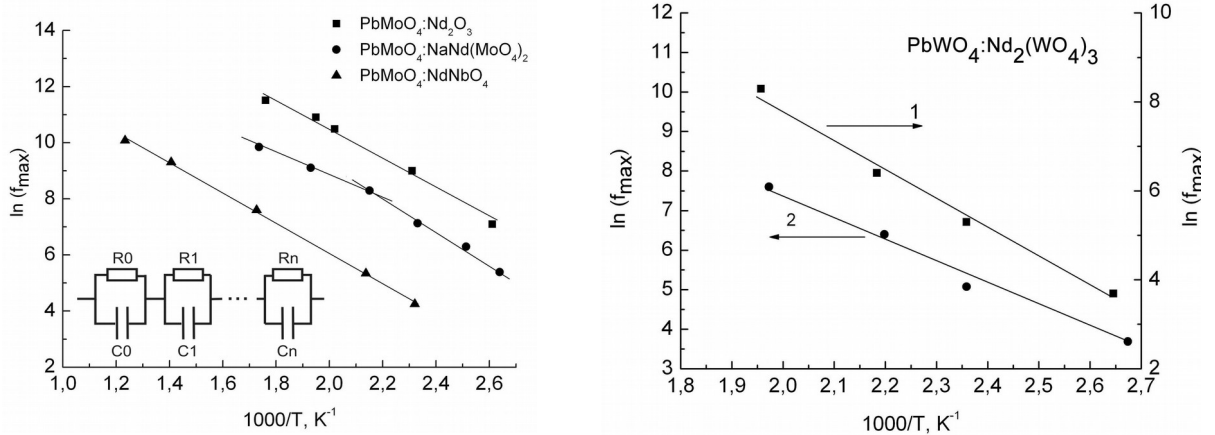
В роботі досліджено залежність кута аномальної двовісності в кристалах, який є величиною пропорційною механічним напруженням, від складу активаторних домішок та концентрації неодиму.

Мінімальні значення кута $2V$, що знаходяться в інтервалі 27'-32' були продемонстровані номінально чистими кристалами PbMoO_4 та кристалами, активованими ізоструктурними сполуками неодиму ($\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$) при концентрації <3 ат.%. При введенні до розплаву PbMoO_4 неізоструктурних сполук (Nd_2O_3 , NdNbO_4) $2V$ зростає до 43'-47'. Подальше підвищення концентрації неодиму у кристалі PbMoO_4 призводить до зростання внутрішніх напружень. Для кристала з концентрацією 7,7 ат.% було встановлено максимальне значення внутрішніх напружень - 62'.

Для неактивованих кристалів PbWO_4 кут аномальної двовісності склав 36'. При активації $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ кристал з меншою концентрацією продемонстрував зниження кута $2V$ до 28', а кристал з більшою концентрацією - зростання до 42'.

П'ятий розділ. Досліджено вплив складу активаторної домішки (для монокристалів PbMoO_4) та зміни концентрації Nd^{3+} в кристалах (для монокристалів PbWO_4 , активованих $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$) на їх діелектричні властивості. Для кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ досліджені залежності електричної провідності і ємності від температури T і частоти f , дослідженні залежності імпедансу $Z(T,f)=Z'(T,f)+jZ''(T,f)$ та тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg}\alpha=f(T,f)$ (ТКДВ). Розраховані енергії активації наведених диполів в кристалах в залежності від концентрації неодиму та складу активаторної домішки (рис. 2). Розроблена програма для моделювання електричних

властивостей кристалів за допомогою електричних схем заміщення (ЕСЗ) та визначені параметри ЕСЗ (вставка на рис. 2а, табл. 4, 5). Залежність ТКДВ від частоти для кристала $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, активованого $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ мала складну форму, тому за допомогою програми було проведено її розкладання на елементарні складові. Для кожної складової розраховані енергії активації наведених диполів.



а)

б)

Рис. 2. Залежності $\ln(f_{\max}) - 1/T$ монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (а) та $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (б). Вставка - електрична схема заміщення.

Таблиця 4. Залежність параметрів ЕСЗ монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ від складу активаторної домішки.

	$\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2\text{O}_3$		$\text{PbMoO}_4:\text{NdNbO}_4$		$\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$		$\text{PbMoO}_4:\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$	
	С, пФ	R, Ом	С, пФ	R, Ом	С, пФ	R, Ом	С, пФ	R, Ом
1	$6 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^5$	3	$1,95 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^3$	5	$3,4 \cdot 10^5$
2	$6 \cdot 10^4$	$2,55 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
3	8	$2,55 \cdot 10^5$	-	-	$1,5 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$
4	-	-	-	-	$2,1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	-	-

Таблиця 5. Залежність параметрів ЕСЗ монокристалів PbWO_4 від концентрації Nd^{3+} .

	0,48 ат.% Nd^{3+}		0,55 ат.% Nd^{3+}	
	С, пф	R, Ом	С, пф	R, Ом
1	13	$1,5 \cdot 10^4$	20	$2,2 \cdot 10^6$
2	40	$1,64 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^6$
3	$4,5 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^6$
4	-	-	$1,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^6$

Встановлено, що електрично-активні дефекти кристала PbMoO_4 , активованого Nd_2O_3 характеризуються енергією активації 0,47 еВ. ЕСЗ зразка при $T=110^\circ\text{C}$ складається з 3-ох послідовно з'єднаних контурів з високими опором в контурах. З ростом температури кількість контурів не змінюється, опір в контурах зменшується. В даному випадку можна стверджувати, що діелектричні характеристики в значній мірі формуються завдяки одному типу наведених диполів. Таким чином, можна запропонувати наступну модель зарядової компенсації - $0 \rightarrow (6 \text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^{6+} + (\text{V}_{\text{Mo}}^{6+})^{6-}$. Надлишковий позитивний заряд неодиму, розташованого в позиції свинцю, компенсується негативним зарядом молібденової вакансії.

Склад монокристалів PbMoO_4 , активованих сполукою $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, згідно з даними РСД, відрізняється від попереднього лише концентрацією неодиму та концентрацією вакансій молібдену. Проте діелектричні властивості цих кристалів суттєво відрізняються. Для кристала, активованого сполукою $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, встановлено три енергії активації наведених диполів - 0,24, 0,27 і 0,37 еВ. Крива ТКДП на відміну від попереднього кристала має складну форму. ЕСЗ кристала складається з 5-ох контурів при $T=106^\circ\text{C}$. Кількість контурів з ростом температури до 194°C залишається незмінною. Таким чином, надлишковий позитивний заряд неодиму, який розташований в позиції свинцю компенсується, як і в попередньому випадку, вакансіями молібдену. Але, враховуючи дані імпедансної спектроскопії, пропонується модель зарядової компенсації, яка передбачає складне взаємне розташування вакансій молібдену і Nd^{3+} , яке відрізняється від попереднього кристала.

В кристалах PbMoO_4 , активованих сполукою NdNbO_4 , встановлено існування одного типу наведених диполів з енергією активації 0,46 еВ. ЕСЗ кристала при $T=191^\circ\text{C}$ складається з двох контурів з великими опорами у контурах відносно інших розглянутих зразків. Враховуючи склад цього кристала, схема зарядової компенсації - $0 \rightarrow (\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^{3+} + (\text{Nb}_{\text{Mo}}^{5+})^{5-}$. Надлишковий позитивний заряд неодиму в позиції свинцю компенсується негативним зарядом ніобію в позиції молібдену.

Наведені диполі монокристала PbMoO_4 , активованого сполукою $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, характеризуються двома енергіями активації 0,32 та 0,51 еВ, що вказує на існування наведених диполів двох типів. ЕСЗ цього кристала при $T=106^\circ\text{C}$ складається з трьох контурів з низьким рівнем опору (відносно інших зразків) в контурах. Враховуючи данні РФА, зарядова компенсація в цьому випадку буде - $0 \rightarrow \text{Na}_{\text{Pb}}^+ + \text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+}$ і $0 \rightarrow (6 \text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^{6+} + (\text{V}_{\text{Mo}}^{6+})^{6-}$. В першому випадку надлишковий позитивний заряд неодиму в позиції свинцю компенсується негативним зарядом натрію в позиції свинцю, в другому - зарядова компенсація співпадає з зарядовою компенсацією для кристала PbMoO_4 , активованого сполукою Nd_2O_3 .

Для монокристалів PbWO_4 , активованих сполукою $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, встановлено зміну енергії активації наведених диполів з 0,6 до 0,48 еВ при збільшенні концентрації неодиму в кристалі з 0,48 до 0,55 ат.%. ЕСЗ зразків зазнає зміни з трьох на чотирьох контурну. Параметри елементів ЕСЗ суттєво відрізняються (табл. 5).

Очевидно, що при збільшенні концентрації неодиму в кристалі відбувається зміна зарядової компенсації. При концентрації неодиму 0,48 ат.%, відповідно даним РСА, зарядова компенсація є $0 \rightarrow 2(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + (\text{V}_{\text{Pb}})^{2-}$, надлишковий позитивний заряд Nd в позиції свинцю компенсується вакансіями свинцю. При концентрації 0,55 ат.%, зарядова компенсація змінюється на $0 \rightarrow (\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + (\text{Nd}_{\text{W}}^{3+})^{3-} + (\text{V}_{\text{O}})^{2+}$. Неодим розташовується в позиціях свинцю та вольфраму, а надлишковий заряд компенсується вакансіями кисню.

Шостий розділ присвячено дослідженню оптичних характеристик монокристалів в залежності від складу активаторних домішок для кристала $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ та від концентрації Nd^{3+} в кристалі $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

Встановлена зміна інтенсивностей $f-f$ переходів іона Nd^{3+} в спектрах поглинання та люмінесценції монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу активаторних домішок (рис. 3а). Спостерігається зміна типу кінетики та постійної часу загасання люмінесценції в залежності від складу активаторних домішок. Все це вказує на вплив складу активаторних домішок на локальне оточення іонів неодиму в кристалічній ґратці кристалів PbMoO_4 . Встановлено, що положення границі краю фундаментального поглинання, яке залежить від концентрації та типів дефектів кристалічної структури залежить від складу домішки. Найбільш короткохвильовим є кристал PbMoO_4 , активований NdNbO_4 . Найбільш довгохвильовими – кристали з домішками Nd_2O_3 та $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$. Різниця складає $\Delta\lambda \sim 30$ нм (рис. 3б).

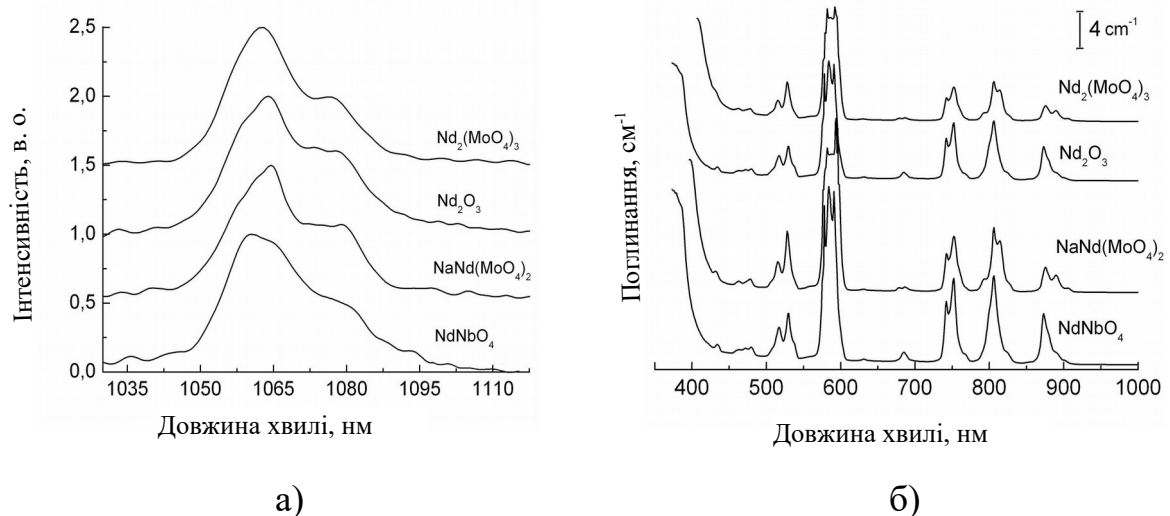


Рис. 3. Нормовані спектри люмінесценції (а) і спектри поглинання (б) кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

Часи загасання люмінесценції для кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ складають: домішка Nd_2O_3 - $\tau=255$ мкс; домішка $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $\tau_1=56$ та $\tau_2=523$ мкс; домішка NdNbO_4 - $\tau=340$ мкс; домішка $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ - $\tau_1=95$ та $\tau_2=518$ мкс.

Спектри люмінесценції монокристалів $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ зі збільшенням концентрації Nd^{3+} практично не змінюються, але відбувалася зміна типу кінетики загасання люмінесценції з однокспоненційної ($\tau=625$ мкс.) на дво-експоненційну ($\tau_1=252$ та $\tau_2=868$ мкс.). Це вказує на зміну локального оточення іонів неодиму при збільшенні концентрації Nd^{3+} .

На основі даних РСА, даних імпедансної спектроскопії та спектрально-кінетичних характеристик кристалів можна запропонувати наступні моделі активаторних центрів в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Кристал $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$: активація сполукою Nd_2O_3 - $6(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + \text{V}_{\text{Mo}}^{6-}$, неодим в позиції свинцю і молібденові вакансії; сполука $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ - складні активаторні центри створені різним розташуванням $(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+$ та вакансій молібдену; сполука NdNbO_4 - $(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + (\text{Nb}_{\text{Mo}}^{5+})^-$, неодим в позиції свинцю та ніобій в позиції молібдену; сполука $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ - $6(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + \text{V}_{\text{Mo}}^{6-}$ та $\text{Na}_{\text{Pb}}^+ + \text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+}$, два активаторних центри з неодимом в позиції свинцю, молібденовими вакансіями і натрієм в позиції свинцю.

Кристал $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (0,48 ат.% Nd^{3+}) - $2(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + \text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ - неодим в позиції свинцю та вакансія свинцю; кристал $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ (0,55 ат.% Nd^{3+}) - $(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + (\text{Nd}_{\text{W}}^{3+})^{3-} + (\text{V}_{\text{O}})^{2+}$, неодим в позиції свинцю та вольфраму, вакансія кисню.

За рахунок оптимізації складу домішок та умов вирощування вдалося суттєво поліпшити характеристики ВКР кристалів, які суміщають дві функції - лазерну генерацію та ВКР перетворення (табл. 6).

Таблиця 6. Порівняльні характеристики ВКР-кристалів.

Кристал	Прозорість, мкм	Раманівський зсув, cm^{-1}	Максимальні розміри, мм	Переваги та недоліки
* $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,35 - 1,8	1048	10x10x100	гігроскопічний, одна функція ВКР
* $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$	0,35 - 5,5	901, 768	10x10x80	негігроскопічний, фазовий перехід, дві функції - генерація та ВКР, технологічний цикл 25-30 діб
PbMoO_4	0,35 - 5,5	869	∅ - до 60; довжина – до 200	негігроскопічний, дві функції-генерація та ВКР, технологічний цикл 4-6 діб
PbWO_4	0,35 - 5,5	904	∅ - до 60; довжина – до 200	негігроскопічний, дві функції-генерація та ВКР, технологічний цикл 4-6 діб

* - Продукція фірми «EKSMA OPTICS», Литва.

Монокристали $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ представлені у порівнянні з комерційними зразками ВКР - матеріалів. Вони мають ряд суттєвих переваг: дві функції лазера, більші розміри, укорочений технологічний цикл отримання, який включає синтез шихти і вирощування кристалів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі проведені комплексні дослідження параметрів кристалічної комірки, електрично-активних дефектів, спектрально-кінетичних характеристик, механічних властивостей монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ та $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу активаторних домішок: Nd_2O_3 , NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$, відповідно. Встановлені оптимальні склади домішок та умови отримання кристалів для виготовлення вдосконалених елементів ВКР лазерів.

1. Визначено вплив концентрацій активатора неодиму, співактиваторів та способів їх введення в кристали на структуру активаторних центрів та оптичні параметри кристалів. При активації кристалів PbMoO_4 домішками NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ променева стійкість кристалів, які мають два та більше активаторних центрів, та до складу яких входять співактиватори (Nb і Na) знаходиться в інтервалі 25 -60 Дж/см² (концентрація Nd в кристалі 2,05 ат.%). При активації домішкою Nd_2O_3 (1,92 ат.% Nd) формується один тип активаторних центрів та променева стійкість досягає 90 Дж/см². Оптимізовано технологічні умови вирощування лазерних кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ та $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в інтервалах концентрацій активатора неодиму до 7,7 ат.% та до 0,55 ат.%, відповідно, розроблено лабораторний регламент на вирощування монокристалів вольфрамату, молібдату свинцю та їх твердих розчинів для ВКР лазерів.

2. Встановлено, що при активації домішками Nd_2O_3 , NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ в інтервалі концентрацій Nd ($\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ до 7,7 ат.%, $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ до 0,55 ат.%) тетрагональна сингонія кристалів і просторова група $I4_1/a$ $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ не змінюються і не залежать від складу активаторних домішок. Змінюються тільки параметри елементарної комірки кристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ і $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

3. Визначені точкові дефекти, які утворюються в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}$ в залежності від складу активаторних домішок. У всіх випадках, іони Nd^{3+} в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ займають кристалографічну позицію свинцю, вакансії кисню відсутні. Для кристалів, вирощуваних з розплавів $\text{PbMoO}_4-\text{Nd}_2\text{O}_3$, $\text{PbMoO}_4-\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbMoO}_4-\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ визначені концентрації вакансій молібдену, а для кристалів вирощуваних з розплавів $\text{PbMoO}_4-\text{NdNbO}_4$ встановлена їх відсутність.

4. Для кристала $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, активованого Nd_2O_3 встановлено модель активаторного центру $6(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + \text{V}_{\text{Mo}}^{6-}$ - іони неодиму займають кристалографічні позиції свинцю, надлишковий позитивний заряд компенсується негативним зарядом вакансій молібдену. Згідно досліджень температурно-частотних залежностей тангенсу кута діелектричних втрат, наведений дипольний момент в кристалах характеризується енергією активації $E_a = 0,45$ еВ, електрична схема заміщення складається з трьох послідовно з'єднаних RC-ланцюгів з великими електричними опорами. Загасання люмінесценції цього активаторного центру характеризується моноекспоненційною кривою з $\tau = 255$ мкс .

5. Для кристала $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, активованого $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)$ встановлено складний механізм зарядової компенсації надлишкового позитивного заряду неодиму в позиціях свинцю вакансіями молібдену. Цей механізм передбачає складне взаємне розташування іонів неодиму і вакансій молібдену. Наведені дипольні моменти характеризуються енергіями активації $E_{a1} = 0,24$ еВ, $E_{a2} = 0,27$ еВ, $E_{a3} = 0,37$ еВ. Електрична схема заміщення має додатковий RC-ланцюг, по відношенню до кристала, який активовано сполукою Nd_2O_3 . Параметри елементів RC-ланцюгів ЕСЗ цих кристалів значно відрізняються. Загасання люмінесценції активаторного центру кристала активованого сполукою $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)$ характеризується двоекспоненційною кривою з постійними часу загасання люмінесценції $\tau_1 = 523$ мкс $\tau_2 = 56$ мкс .

6. Для кристала $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, активованого сполукою NdNbO_4 встановлено модель активаторного центру- $(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + (\text{Nb}_{\text{Mo}}^{5+})^-$ Надлишковий заряд неодиму в кристалографічних позиціях свинцю, компенсується негативним зарядом іона ніобію в кристалографічній позиції молібдену. Наведений дипольний момент характеризується енергією активації $E_a = 0,46$ еВ. ЕСЗ складається з мінімальної кількості RC-ланцюгів (2 контури). Загасання люмінесценції цього активаторного центру характеризується моноекспоненційною кривою з $\tau_1 = 340$ мкс .

7. Для кристала $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$, активованого сполукою $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ встановлено існування двох активаторних центрів $\text{Na}_{\text{Pb}}^+ + \text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+}$ та $6(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + \text{V}_{\text{Mo}}^{6-}$. В першому випадку надлишковий позитивний заряд неодиму в позиції свинцю компенсується негативним зарядом іона натрію в позиції свинцю, у другому - вакансіями молібдену. Наведені дипольні моменти характеризуються енергіями активації $E_a = 0,32$ еВ та $E_a = 0,51$ еВ. ЕСЗ складається з трьох RC-ланцюгів з низькими, відносно других кристалів, величинами електричного опору. Загасання люмінесценції цих центрів характеризується двоекспоненційною кривою з $\tau_1 = 518$ мкс та $\tau_2 = 95$ мкс .

8. Для кристалів $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$, активованих сполукою $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ встановлено трансформацію активаторного центра при зростанні

концентрації неодиму в кристалі з $2(Nd_{Pb}^{3+})^+ + V_{Pb}^{2-}$ на $(Nd_{Pb}^{3+})^+ + (Nd_W^{3+})^{3-} + (V_O)^{2+}$. При концентрації 0,48 ат.%, надлишковий позитивний заряд неодиму в позиції свинцю компенсується вакансіями свинцю, а при концентрації 0,55 ат.% неодим заповнює кристалографічні позиції свинцю і вольфраму з утворенням вакансій кисню. При зростанні концентрації неодиму енергія активації наведених диполів змінюється з $E_a=0,6$ на $E_a=0,48$ еВ. Кінетика загасання люмінесценції змінюється з моноекспоненційної з часом загасання $\tau_1=625$ мкс (0,48 ат.% Nd^{3+}) на двооекспоненційну - $\tau_1=252$ мкс та $\tau_2=868$ мкс (0,55 ат.% Nd^{3+}).

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1*. Спектроскопические и структурные параметры оптических кристаллов вольфраматов и молибдатов щелочноземельных металлов активированных ионами неодима и эрбия / Скачедуб А.В. // Автореферат на соискание ученой степени кандидата степени физико-математических наук.-2016.- Краснодар.
- 2*. RE^{3+} doped $SrWO_4$ as laser and nonlinear active crystals / A. Lupei, A. Achim, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, S. Nau // Rom. Journ. Phys.-2009.-V54, №9-10.-P.P. 919-928.
- 3*. Технології отримання оксидних монокристалів і елементів для лазерної, сцинтиляційної техніки і пристроїв оптичного запису інформації / Космина М. Б. // Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.- 2011.- Київ.
- 4*. Thermal and optical properties of $Nd^{3+}:SrWO_4$: a potential candidate for eye-safe 1.517 μm Raman lasers / G. Jia, C. Tu, A. Brenier, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang, B. Wu // Appl. Phys.-2005.-№ В 81.- P.P. 627-632.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в періодичних наукових фахових виданнях.

1. Патент на корисну модель UA № 83095 Україна, МПК, G01G 7/00 (2013.01) Ваги зі струнним датчиком ваги для автоматизованої установки вирощування кристалів / Горобець Ю.М.; заявник і патентовласник Інститут монокристалів НАН України. № u201302908, заявл. 11.03.2013, опубл. 27.08.2013, Бюлетень №16.
2. Influence of the dopant type on point defects in $PbMoO_4$ crystals / Yu.N. Gorobets, I.A. Kaurova, G.M. Kuz'micheva, A.N. Shekhovtsov, V.B. Rybakov, A. Cousson // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2014. - V.8, № 4. - P.P. 734-744.
3. Influence of growth conditions on structural parameters of scheelite $PbTO_4$ (T = Mo, W) crystals / I.A. Kaurova, G.M. Kuz'micheva, A.A. Brykovskiy,

- V.B. Rybakov, Yu.N. Gorobets, A.N. Shekhovtsov, A. Cousson // *Materials and Design*.-2016.-№ 97.- P.P. 56–63.
4. Физико-химическое исследование оксидных систем для выращивания кристаллов вольфраматов и молибдатов свинца / В.Н. Баумер, Ю.Н. Горобец, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов // *Металлофизика и новейшие технол.*- 2008.- т. 30. -С.С. 459-466.
 5. Crystal growth of $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ and $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ crystals and their characterization by means of optical and dielectric relaxation spectroscopy/ Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, A.P. Luchechko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, D.Yu. Sugak// *Journal of Crystal Growth*.- 2011.- № 318.-P.P. 687-690.
 6. Effect of Doping Method on the Formation of Charge- Compensating Defects in $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ Crystals / Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, A.P. Luchechko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, D.Yu. Sugak, A.N. Shekhovtsov// *Crystallography Reports*. - 2012.- V. 57, №7.- P.P. 962–966.
 7. Influence of doping methods and Nd^{3+} concentration on the formation of dipole and activator centers in $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ and $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ crystals / Y.N. Gorobets, B.P. Nazarenko A.N. Shekhovtsov // *Functional Materials*.- 2013.- V.20, №2.- P.P.158-162.
 8. Dependence of PbMoO_4 crystal damage threshold on Nd concentration and method of doping / V.N. Baumer, Yu. N. Gorobets, L.V. Gudzenko, M. B. Kosmyna, B. P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, Z.V. Shtitelman // *Functional materials*- 2010.- V. 17, № 4.- P. 515-519.

Тези доповідей.

1. В.Н.Баумер, Ю.Н.Горобец, М.Б.Космына, Б.П.Назаренко, В.М.Пузиков, А.Н.Шеховцов Физико-химическое исследование оксидных систем для выращивания кристаллов вольфраматов и молибдатов свинца Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии», Украина, Киев, 12-14 ноября. – 2008. – С.38.
2. Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, A.P. Luchechko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, D.Yu. Sugak Crystal growth of $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ and $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ crystals and their characterization by means of optical and dielectric relaxation spectroscopy Abstracts Book of the 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy, China, Beijing, 8-13 August. – 2010. – P.132.
3. Ю.Н.Горобец, М.Б.Космына, А.П.Лучечко Б.П.Назаренко, В.М.Пузиков, Д.Ю.Сугак, А.Н.Шеховцов. Влияние способа активации на образование зарядокомпенсирующих дефектов в кристаллах

- PbMoO₄:Nd³⁺. Тезиси XIV Национальной конференции по росту кристаллов, Россия, Москва, 6-10 декабря. – 2010. - Т.2. - С.14.
4. Ю.Н.Горобец, М.Б.Космына, Б.П.Назаренко, В.М.Пузиков, А.Н.Шеховцов, Г.М.Кузьмичева, И.А.Каурова, В.Б.Рыбаков, A.Gousson. Зависимость диэлектрических характеристик кристаллов PbMoO₄:Nd³⁺ от условий выращивания. Тезиси конференции стран СНГ по росту кристаллов, Украина, Харьков, 1-5 октября. – 2012. – С.190.
 5. Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N.Shekhovtsov. Analysis of dielectric properties of PbMoO₄:Nd and PbWO₄:Nd single crystals. Abstracts Book of 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Poland, Warsaw, 11-16 August. – 2013. – P.454.
 6. Yu.N. Gorobets, A.N. Shekhovtsov. Influence of growth conditions on the properties of PbMoO₄:Nd³⁺ single crystals. Abstracts Book of the VII International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics”, Ukraine, Kharkov, 6-10 June. - 2016. – P. 174.

АНОТАЦІЯ

Горобець Ю.Н. Вплив складу активаторних домішок на формування структурних дефектів і властивості лазерних монокристалів PbMoO₄:Nd³⁺ і PbWO₄:Nd³⁺ - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання і виробництво електронної техніки, Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, 2019.

Робота присвячена визначенню впливу складу активаторних домішок на формування структурних зарядокомпенсуючих дефектів і властивості лазерних монокристалів PbMoO₄:Nd і PbWO₄:Nd. Методами рентгенівської дифракції, діелектричної та оптичної спектроскопії встановлені типи і визначені концентрації точкових дефектів в монокристалах PbMoO₄:Nd і PbWO₄:Nd в залежності від складу активаторних домішок і концентрацій неодиму, запропоновані структури активаторних центрів з урахуванням відповідних механізмів зарядової компенсації.

Встановлено, що в вирощених методом Чохральського кристалах PbMoO₄:Nd³⁺: іони Nd³⁺ займають кристалографічну позицію свинцю, вакансії кисню відсутні; для кристалів, вирощених із розплавів PbMoO₄-Nd₂O₃, PbMoO₄-Nd₂(MoO₄)₃, PbMoO₄-NaNd(MoO₄)₂ визначені концентрації вакансій молібдену, а для кристалів вирощених з розплаву PbMoO₄-NdNbO₄ встановлена їх відсутність; локальне оточення Nd залежить від складу активаторних домішок Nd₂O₃, NdNbO₄, Nd₂(MoO₄)₃, NaNd(MoO₄)₂. Вирощування кристалів PbMoO₄:Nd³⁺ із розплавів PbMoO₄-Nd₂O₃ і PbMoO₄-

NdNbO_4 призводить до формування одного типу активаторних центрів, а із розплавів $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ і $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ – двох і більше. Для кристалів $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$, вирощених із розплавів $\text{PbWO}_4\text{-Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ встановлена трансформація активаторного центру при збільшенні концентрації неодиму в кристалі з 0,48 до 0,55 ат.%. Максимальну променеву стійкість 90 Дж/см² демонструє кристал $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ з одним типом активаторних центрів, активований Nd_2O_3 . Променева стійкість кристалів $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$, які мають два та більше активаторних центрів, та до складу яких входить співактиватор (Nb і Na) знаходиться в інтервалі 25-60 Дж/см² (активація домішками $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, NdNbO_4 , і $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$). На основі визначених структур активаторних центрів в кристалах $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$, $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$ в залежності від концентрації неодиму і способу його введення в кристали, вибрані оптимальні склади активаторних домішок та умов отримання кристалів для виготовлення вдосконалених елементів ВКР лазерів.

Ключові слова: вольфрамат свинцю, молібдат свинцю, лазерні монокристали, метод Чохральського, активаторний центр, зарядова компенсація.

АННОТАЦИЯ

Горобец Ю.Н. Влияние состава активаторных примесей на формирование структурных дефектов и свойства лазерных монокристаллов $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ и $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$ - Рукопись.

Диссертация на получение научной степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – технология, оборудование и производство электронной техники, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, 2019.

Работа посвящена определению влияния состава активаторных примесей на формирование структурных зарядокомпенсирующих дефектов и свойства лазерных монокристаллов $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ и $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$. Методами рентгеновской дифракции, диэлектрической и оптической спектроскопии установлены типы и определены концентрации точечных дефектов в монокристаллах $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ и $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$ в зависимости от состава активаторных примесей и концентрации неодима, предложены структуры активаторных центров с учетом соответствующих механизмов зарядовой компенсации.

Установлено, что в выращенных методом Чохральского кристаллах $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$: ионы Nd^{3+} занимают кристаллографическую позицию свинца, вакансии кислорода отсутствуют; для кристаллов, выращенных из расплавов $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ определены концентрации вакансий молибдена, а для кристаллов выращенных из

расплава $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$ установлено их отсутствие; локальное окружение Nd в кристаллической решетке зависит от состава активаторных примесей Nd_2O_3 , NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$. Выращивание кристаллов $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ из расплавов $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$ приводит к формированию одного типа активаторных центров, а из расплавов $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ — двух и более. Для кристаллов $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$, выращенных из расплавов $\text{PbWO}_4\text{-Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ установлена трансформация активаторного центра при увеличении концентрации неодима в кристалле с 0,48 до 0,55 ат.%. Максимальное значение лучевой стойкости 90 Дж/см² демонстрирует кристалл $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ с одним типом активаторных центров, активированный Nd_2O_3 . Лучевая стойкость кристаллов $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$, которые имеют два и более активаторных центров, и в состав которых входит соактиватор (Nb и Na) находится в интервале 25-60 Дж/см² (активация NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$). На основе определенных структур активаторных центров в кристаллах $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ и $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$ в зависимости от концентрации неодима и способа его введения в кристаллы, выбраны оптимальные составы активаторных примесей и условия получения кристаллов для изготовления усовершенствованных элементов ВКР лазеров.

Ключевые слова: вольфрамат свинца, молибдат свинца, лазерный монокристалл, метод Чохральского, активаторный центр, зарядовая компенсация.

ABSTRACT

Gorobets Yu.N. Dielectric, optic parameters and point defects in lasing molybdate and tungstate single crystals doped by neodymium ions - Manuscript.

The work is devoted to determination of affection of dopant composition on formation of compensating charge defects and properties of $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ and $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$ laser single crystals. Types and concentrations of point defects are determined in $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ and $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$ single crystals in depending on activator composition and Nd concentration by means of X-ray diffraction, dielectric and optic spectroscopy. Taking into account a mechanism of charge compensation, the models of activator centers are proposed.

It was established, that in the grown by Czochralski method $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ single crystals: Nd^{3+} ions occupied the Pb crystallographic site, oxygen vacancies were not determined; the concentrations of molybdenum vacancies were determined for the crystals grown from $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ melts; molybdenum vacancies were not determined for the crystal grown from $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$ melt; local surrounding of Nd in the crystal lattice depends on composition of Nd_2O_3 , NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ dopants. The $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ crystal growth from $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$ and $\text{PbMoO}_4\text{-}$

NdNbO_4 melts leads to one type activator center formation, from $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ – more than one. For $\text{PbWO}_4\text{:Nd}^{3+}$, crystal grown from $\text{PbWO}_4\text{-Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ melt the transformation of activator center was determined under the change of Nd concentration from 0.48 to 0.55 at.%. $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ crystals doped by Nd_2O_3 contain one type of activator center and demonstrate the highest value of damage threshold of 90 J/cm^2 . Damage threshold of the crystals containing two and more activator center and co-dopants lays in the interval of $25\text{-}60 \text{ J/cm}^2$ (NdNbO_4 , $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ dopants). On the base of determined activator center models in depending on Nd concentration and dopant composition, optimum dopant compositions and crystal growth conditions for production of improved SRS laser elements were chosen.

Keywords: lead tungstate, lead molybdate, laser single crystal, Czochralski method, activator center, charge compensation.