

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ГОРОБЕЦЬ ЮРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК[548.5:546]:621.375.826:539.1.074.3

### **ДИСЕРТАЦІЯ**

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

Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ Ю.М. Горобець

Науковий керівник

Космина Мирон Богданович  
доктор технічних наук, старший  
науковий співробітник

Харків - 2019

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
1 РОЗДІЛ. МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ЗІ СТРУКТУРНИМ ТИПОМ ШЕЄЛІТ	18
1.1 Методи вирощування монокристалів	18
1.2 Застосування монокристалів молібдата і вольфрамата свинцю	19
1.3 Механізми руйнування діелектричних матеріалів	24
1.4 Точкові дефекти в кристалах зі структурним типом «шеєліт».	29
1.5 Оптичні центри в монокристалах шеєліту, активованих Nd <sup>3+</sup>	33
2 РОЗДІЛ. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ЗАСТОСОВАНІ В РОБОТІ	39
2.1 Методи рентгенівської дифракції для дослідження фазового складу і структури кристалів	39
2.2 Метод імпедансної спектроскопії	40
2.3 Апаратура і методики оптичної спектроскопії	46
2.4 Методика визначення внутрішніх напружень в кристалах за допомогою визначення кута аномальної двовісності 2V	50
2.5 Диференційний- термічний аналіз (ДТА)	52
2.6 Апаратура і методика визначення концентрації активатора в кристалах	55
2.7 Визначення мікротвердості за методом Віккерса	56
3 РОЗДІЛ. ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ PbMoO <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup> , PbWO <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup>	57
3.1 Модернізація ростового устаткування	57

3.2	Синтез шихти для вирощування чистих і активованих кристалів	66
3.2.1	Твердофазний синтез сполук	68
3.2.2	Перевірка вихідних сумішей методом ДТА	70
3.3	Вирощування кристалів	73
3.4	Висновки до розділу 3	78
4	РОЗДІЛ. ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СКЛАДУ АКТИВАТОРНИХ ДОМІШОК ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ АКТИВАТОРА	80
4.1	Параметри елементарної комірки монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ та $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , дослідження мікротвердості	81
4.2	Теплофізичні властивості монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$	83
4.3	Дослідження внутрішніх напружень кристалів, активованих різними сполуками неодиму	85
4.4	Точкові дефекти в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу активуючої сполуки	86
4.5	Висновки до розділу 4	90
5	РОЗДІЛ. ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ СКЛАДУ АКТИВАТОРНОЇ ДОМІШКИ ТА ЗМІНИ КОНЦЕНТРАЦІЇ НЕОДИМУ В КРИСТАЛАХ НА ЇХ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	92
5.1	Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , активованих $\text{Nd}_2\text{O}_3$	92
5.2	Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbMoO}_4$ , активованих $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	96
5.3	Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbMoO}_4$ , активованих $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$	100
5.4	Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbMoO}_4$ , активованих $\text{NdNbO}_4$	104

5.5	Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbWO}_4$ , активованих $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$	108
5.6	Висновки до розділу 5	109
6	РОЗДІЛ. ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ВІД СКЛАДУ АКТИВАТОРНИХ ДОМІШОК ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ $\text{Nd}^{3+}$ В КРИСТАЛІ	111
6.1	Спектрально-кінетичні характеристики кристалів $\text{PbMoO}_4$ , активованих різними сполуками неодиму	112
6.2	Спектрально-кінетичні характеристики кристалів $\text{PbWO}_4$ з різним вмістом іонів неодиму, активованих $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$	114
6.3	Висновки до розділу 6	118
	ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	121
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	125
	ДОДАТОК А. Список публікацій за темою дисертації	137
	ДОДАТОК Б. Тези конференцій, відомості про апробацію результатів дисертації	139
	ДОДАТОК В. Фото кристалів і лазерних елементів вольфрамату і молібдату свинцю $\text{PbWO}_4$ , $\text{PbMoO}_4$ для ВКР лазерів	141
	ДОДАТОК Г. Лабораторний регламент № 73/10-16 «Вирощування монокристалів вольфрамату, молібдату свинцю та їх твердих розчинів для ВКР лазерів»	143

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ДТА - Диференційний термічний аналіз;  
ВКР - Вимушене комбінаційне розсіювання;  
ЕСЗ - Електрична схема заміщення;  
ПМ- Повнопрофільний метод;  
РУ - Ростова установка;  
ЕД - Електричний двигун;  
ПІД- Пропорційно інтегрально диференційний (регулятор);  
БКО - Блок керування обертанням;  
ЦАП - Цифро-аналоговий перетворювач;  
ДВ - Датчик ваги;  
ЕОМ - Електронно обчислювальна машина;  
ККД - Коефіцієнт корисної дії;  
2V- Кут аномальної двовісності;  
tg $\delta$ - Тангенс кута діелектричних втрат;  
Т- Температура;  
Z- Імпеданс;  
f- Частота;  
 $\lambda$ - Довжина хвилі;  
С- Ємність;  
G- Провідність;  
РФА- Рентгенофазовий аналіз;  
РЗ- Рідкісноземельний іон;  
РСД- Рентгеноструктурне дослідження;

## ВСТУП

**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 [1- 4].

Суттєвою проблемою при активації кристалів є порушення регулярної структури кристалічної ґратки, яке пов'язане з вбудовуванням іонів з іншим 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. Це призводить до зниження ефективності генерації та ВКР перетворення. Існують роботи, в яких увага приділяється створенню матеріалів з мінімальною кількістю типів активаторних центрів.

В роботі [4] авторам вдалося добитися формування одного типу активаторних центрів за рахунок введення іона співактиватора ( $Na^+$ ) у кристал  $SrWO_4:Nd^{3+}$ .

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 співактивзації 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 випромінення в безпечному для очей людини діапазоні.

Монокристали  $PbMoO_4$ ,  $PbWO_4$  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  $KGd(WO_4)_2:Nd$  [5]. Для кристалів  $PbMoO_4:Nd^{3+}$  і  $PbWO_4:Nd^{3+}$  отримано генерацію з одночасним ВКР перетворенням. Крім цього, ці сполуки конгруентно плавляться при температурах 1060 °C та 1120 °C, відповідно, 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  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$  може впливати на механізм зарядової компенсації та формування активаторних центрів в монокристалах.

На початок виконання роботи були відомі дані про кристалічну структуру монокристалів  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$ , 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 А<sup>IV</sup>-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  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  для виготовлення елементів ВКР лазерів.

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

- визначити особливості синтезу шихти із суміші вихідних сполук та умов вирощування кристалів  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$  методом Чохральського, чистих і активованих  $\text{Nd}^{3+}$ , 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  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від складу активаторних домішок і концентрацій неодиму та встановити структури активаторних центрів в залежності від механізмів зарядової компенсації;
- оцінити рівень внутрішніх напружень за допомогою оптично-поляризаційного метода та дослідити механічні характеристики монокристалів  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$  з урахуванням складу активаторної домішки та концентрації неодиму;

- на основі визначених структур активаторних центрів в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  та  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ , 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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ .
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  $90 \text{ Дж/см}^2$  демонструє кристал  $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$  з одним типом активаторних центрів, активований  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Променева стійкість кристалів  $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}^{3+}$ , які мають два та більше активаторних центрів, і до складу яких входить співактиватор ( $\text{Nb}$  і  $\text{Na}$ ) знаходяться в інтервалі  $25\text{-}60 \text{ Дж/см}^2$  (активація домішками  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ , 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  $\text{PbMoO}_4$  та  $\text{PbWO}_4$  дозволили отримати елементи, які поєднують у собі високу хімічну стійкість (в порівнянні з гігроскопічним кристалом  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  і зрівняну 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 та 20 таблиць.

### **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. Наведені 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  $PbMoO_4$ ,  $PbWO_4$ , 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  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  методами імпедансної спектроскопії, вимірювання спектрально-кінетичних характеристик кристалів, оцінювання рівня механічних напружень у кристалах за допомогою вимірювання кута аномальної двовісності, вимірювання тепло-фізичних параметрів кристалів за допомогою методу диференційного термічного аналізу, вимірювання мікротвердості методом Віккерса.

**Третій розділ** присвячений вибору технологічних умов вирощування монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Показана можливість варіювання структури оптичних активаторних центрів введенням в кристали попередньо синтезованих сполук неодиму: для кристала  $\text{PbMoO}_4$  -  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$   $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ , для кристала  $\text{PbWO}_4$  -  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ . Використання різних активаторних домішок для активації кристалів викликано необхідністю вибору оптимального механізму зарядової компенсації іона  $\text{Nd}^{3+}$ .

Розроблені технологічні способи дозволили знизити термомеханічні напруження в кристалах, запобігти руйнування 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  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$ , 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. Проведені в данному розділі дослідження опубліковані в роботах [6, 7].

**Четвертий розділ** У розділі представлено данні 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. Встановлено, що при активації домішками  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  у вибраному 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, просторова група  $I4_1/a$   $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  та  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  не змінюються і не залежать від складу активаторних домішок. Змінюються тільки параметри елементарної комірки кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ .

Досліджено точкові дефекти в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від складу активаторних домішок. Встановлено, що у всіх випадках, іони  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  займають кристалографічну позицію свинцю, вакансії кисню відсутні. Для кристалів, вирощених з розплавів  $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{PbMoO}_4\text{-NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  встановлено наявність вакансій молібдену, а для кристалів вирощених з розплаву  $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$  їх відсутність. Приведені в данному розділі дослідження опубліковані в роботах [8, 9].

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню особливостей впливу складу активаторної домішки (для монокристалів  $\text{PbMoO}_4$ ) та зміни концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалах (для монокристалів  $\text{PbWO}_4$  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  $f$ , досліджені залежності імпедансу  $Z(T,f)=Z'(T,f)+jZ''(T,f)$  та тангенсу кута

діелектричних втрат  $\text{tg}\alpha=f(T,f)$  (ТКДВ). Визначені енергії активації наведених диполів в кристалах в залежності від концентрації неодиму та складу активаторної домішки. Розроблена програма для моделювання електричних властивостей кристалів за допомогою електричних схем заміщення (ЕСЗ) та визначені параметри ЕСЗ. 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. Встановлено різницю в електрично-активних дефектах кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , які утворюються в залежності від сполуки ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ), за допомогою якої активатор було введено в кристал. Також встановлено різницю в електрично-активних дефектах в залежності від концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  (активує сполука  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ ). Наведені моделі зарядової компенсації для кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Приведені в данному розділі дослідження опубліковані в роботі [10].

**Шостий розділ** присвячено дослідженню оптичних характеристик монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від складу активаторних домішок (для  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ) та в залежності від концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі. Встановлено різницю у оптичних властивостях кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від сполуки ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ), за допомогою якої активатор було введено в кристал. Також встановлено різницю в оптичних властивостях в залежності від концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалах  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  (активує сполука  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ ).

З урахуванням результатів досліджень спектрально-кінетичних та інших характеристик, вибрані оптимальні умови вирощування та оптимізовано склад кристалів для виготовлення активних елементів ВКР лазерів, які суміщають дві функції - лазерну генерацію та ВКР перетворення.



Отримані кристали мають ряд суттєвих переваг: більші розміри, укорочений цикл вирощування кристала, дві функції лазера.

# РОЗДІЛ 1

## МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ЗІ СТРУКТУРНИМ ТИПОМ ШЕЄЛІТ

### 1.1 Методи вирощування монокристалів

В залежності від хімічного складу і структурних модифікацій сполуки, які обумовлюють її властивості, застосовується різна техніка отримання монокристалів. Метод отримання кристалів залежить від характеру плавлення сполук і наявності поліморфних переходів на стадії кристалізації і подальшого охолодження кристалічної булі, наприклад [14]. Монокристали сполук, що плавляться конгруентно і не мають фазових переходів, вирощують в більшості випадків безпосередньо з розплаву (методи Чохральського, Степанова, Кіропулоса, Бриджмена і ін.) [15, 16].

Практично всі сполуки вольфраматів і молібдатів з двовалентними катіонами не мають фазових переходів, плавляться конгруентно в інтервалі температур 1000-1600°C, це дає можливість застосовувати метод Чохральського для отримання монокристалів відповідних сполук, дозволяє в широкому інтервалі варіювати режими і умови вирощування. Винятком являється кристал  $\text{BaMoO}_4$ , який отримують за допомогою розчин-розплавного методу [17].

Проблеми, що існують при вирощуванні монокристалів, можна розділити на кілька груп. До першої групи належать проблеми, пов'язані з не стехіометричним випаровуванням розплаву, зокрема, оксидів вольфраму і молібдену. Це викликає розстехіометрію розплаву, що стає причиною утворення різного роду дефектів в кристалі і значного розкиду фізико-хімічних характеристик по довжині кристала. Щоб знизити вплив цих негативних факторів в вихідну шихту для вирощування кристалів додається надлишок оксиду вольфраму (молібдену). Додаток складає 1-3 мас.% понад стехіометрії. Крім цього, вживаються заходи щодо зменшення перегріву розплава за

допомогою різних пасивних і активних екранів, а також, підбором складу атмосфери і тиску в камері росту. Відомо, що задовільні результати отримані при вирощуванні монокристалів  $BaWO_4$  методом Степанова.

До іншої групи відносяться проблеми отримання кристалів із заданою концентрацією активатора при збереженні оптично-структурної однорідності кристала. Цього не завжди вдається досягти через значне розходження іонних радіусів домішки і елементів кристалічної матриці. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є одночасне введення активатора і співактиватора. Наприклад, максимальна концентрація Nd в кристалі  $BaWO_4$  становить 0,1-0,2 ат.%, а в кристалі  $SrWO_4$  - 1-2 ат.%. Ці концентрації  $Nd^{3+}$  досягалися при використанні іонів співактиваторів  $Na^+$  і  $Nb^{5+}$  [15].

До третьої групи відносяться проблеми отримання монокристалів з мінімально можливим рівнем внутрішніх напружень. Їх вирішення полягає в правильному виборі сполуки для введення активатора (і можливо співактиватора), визначенні оптимальної концентрації активатора (і співактиватора), експериментальному підборі осьових і радіальних градієнтів і геометричних розмірів (співвідношення діаметру і довжини кристала), а також швидкостей обертання, витягування, нагріву/охолодження. Все це в комплексі має забезпечити необхідну форму і стабільність фронту кристалізації в процесі вирощування.

Аналіз літературних даних свідчить про те, що для отримання оптично-однорідного кристала для кожного конкретного складу необхідно комплексно вирішувати проблему вибору сполуки для активації і співактивації та технологічних умов вирощування.

## **1.2 Застосування монокристалів молібдата і вольфрамата свинцю**

Одним із застосувань кристала  $PbWO_4$  є використання в якості матеріала детектора електромагнітного калориметра у ряді проектів фізики високих енергій в ЦЕРНі [18]. Світловий вихід і швидкість сцинтиляційного відгуку

кристала  $\text{PbWO}_4$  залежать від структури люмінесцентних центрів, на які, в свою чергу, впливають неконтрольовані домішки і точкові дефекти [19]. Крім цього, важливою характеристикою цього кристала є радіаційна стійкість, яка сильно залежить від домішок і дефектів кристалічної ґратки [20].

Крім цього монокристали молібдата і вольфрамата свинцю використовуються для дослідження рідкісних ядерних реакцій (зокрема, подвійного бета розпаду на ізотопах  $^{180,186}\text{W}$  і  $^{92,98,100}\text{Mo}$  [21, 22]) за допомогою сцинтиляційного болометра. Один з каналів сцинтиляційного болометра пов'язаний з детектуванням тепла, що виділяється в результаті ядерної реакції. Інший канал реєструє сцинтиляційний відгук кристала. Для дослідження рідкісних ядерних реакцій методом сцинтиляційного болометра необхідні дуже чисті кристали вольфрамата і молібдата свинцю, що мають високу структурну досконалість - безблочні і з мінімально можливою концентрацією дефектів і домішок. Очевидно, що від теплопровідності кристала, яка при робочій температурі болометра кілька десятків мК буде дуже чутлива до типу і концентрації дефектів, буде залежати роздільна здатність теплового каналу [23]. Дефекти, а саме центри забарвлення та домішки, які утворюють додаткові полоси поглинання в області люмінесценції кристала, будуть суттєво впливати на люмінесцентні властивості кристалів, і як наслідок, на роздільну здатність сцинтиляційного каналу.

У 60-х роках минулого століття в Інституті загальної фізики АН СРСР був побудований перший оптичний квантовий генератор безперервної дії, який працював при кімнатній температурі. В якості активного середовища був використаний монокристал  $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Інтерес до тетрагональних монокристалів з двовалентними катіонами не вщухає і сьогодні, кристали вольфрамата та молібдата свинцю знаходять перспективними для застосування в лазерній техніці в якості активних середовищ [24].

Крім активних лазерних середовищ, кристали молібдата і вольфрамата свинцю представляють інтерес для використання в якості нелінійних

конверторів випромінювання, що дозволяє розширити спектральний діапазон лазера.

Розширення спектрального діапазону лазера досягається шляхом використання ефекту вимушеного комбінаційного розсіювання (ВКР). Це забезпечує дискретне перетворення частоти випромінювання і зміщення її в червону область спектра за рахунок взаємодії випромінювання лазера з коливаннями атомів середовища.

На даний момент з цією метою використовуються монокристали нітрату барію  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  і калій гадолінієвого вольфрамату  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ . Їх застосування обумовлено високими значеннями коефіцієнта ВКР підсилення, які на довжині хвилі 1.06 мкм досягають 11 і 6 см/ГВт, відповідно [25-33]. На основі цих кристалів вже створені комерційні зразки ВКР лазерів. У першому випадку лазер складається з активного середовища  $\text{YAG:Nd}$  і ВКР конвертора-кристала  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . У другому випадку кристал  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$  одночасно виконує дві функції: активного середовища і ВКР конвертера. Більш перспективним є використання одного кристала для лазерної генерації та ВКР перетворення, так як це мінімізує число компонентів оптичної схеми, значно спрощує конструкцію лазера і знижує його вартість. Крім кристала  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$ , можливість поєднання функцій лазерної генерації та ВКР перетворення продемонстрована також і для ряду інших кристалів, наприклад, показана можливість використання монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}$  [3].

Недоліками кристала  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  є гігроскопічність і низькі механічні та тепло-фізичні властивості [31]. До основних недоліків монокристала  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  можна віднести низькі показники оптичної стійкості і малі пікові інтенсивності ВКР переходів [31]. Перераховані недоліки перешкоджають створенню потужних ВКР лазерів на основі цих матеріалів. Зазначені недоліки кристалів  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  підштовхнули до пошуку нових середовищ для ВКР перетворювачів. З цією метою в ряді робіт була проведена порівняльна оцінка ефективності ВКР перетворення монокристалів різних сполук:

карбонатів, нітратів, фосфатів, боратів (Табл. 1.1) [33-36].

Таблиця 1.1- Перспективні активні середовища ВКР-лазерів.

Кристал	Пр. гр.	Частота КР $\nu_{R, \text{cm}^{-1}}$	Коефіцієнт посилення g, см $\text{ГВт}^{-1} (\lambda = 1064 \text{ нм})$	Посилання
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>3</i>	1047	14,2	[35]
CaWO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	911	2,2	[35]
SrWO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	921	4,7	[35]
BaWO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	925	8,5	[35]
PbWO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	904,7	10,9	[35]
KY (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>32/c</i>	889	-	[34]
KGd (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>c2/c</i>	901	5,1	[33]
CaMoO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	879	4,3	[35]
SrMoO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	887	5,6	[35]
BaMoO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	892	8,1	[35]
PbMoO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	871	17,5	[35]
YVO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	890	4,5	[36]
GdVO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	882	4,5	[36]

Було встановлено, що найбільш перспективними монокристаллами для використання в якості ВКР - активних середовищ є тетрагональні монокристали вольфраматів і молібдатів лужноземельних елементів і свинцю. Вони мають високі значення коефіцієнта ВКР підсилення. Крім того, ці кристали мають велику інтегральну ширину і велику інтенсивність ліній ВКР перетворення, що важливо при використанні коротких імпульсів накачки (менше 20-30 нс) [34]. Окремо варто відзначити монокристали PbMoO<sub>4</sub> і PbWO<sub>4</sub>. Завдяки максимальним значенням перетину раманівського розсіювання ці монокристали показали ефективне перетворення енергії в стоксові компоненти. Це дозволяє використовувати кристали PbMoO<sub>4</sub> і PbWO<sub>4</sub> в раманівських лазерах [31]. У роботах [37, 5], для цих кристалів при активації Nd<sup>3+</sup> була отримана одночасна лазерна генерація і ВКР перетворення при різних типах і умовах накачування. Перспективними, також, є кристали твердого

розчину  $PbMo_{1-x}W_xO_4$ , які демонструють набір ліній в спектрі, обумовлених перетворенням випромінювання в 1 і 2-у стоксові компоненти на молібдатних і вольфраматних аніонних комплексах, а також їх комбінаціях [38].

Слід зауважити, що внутрішні коливання аніонного комплексу чутливі до локального оточення, тому наявність різних дефектних центрів може знизити локальну симетрію аніонної групи і, відповідно, знизити інтенсивності ліній комбінаційного розсіювання. Наслідком цього буде різке зниження ефективності ВКР перетворення.

Квантовий вихід ВКР процесу низький,  $\sim 10^{-10}$  %, однак він може бути істотно збільшений (до 60-80%) в результаті збільшення інтенсивності випромінювання накачування. Так для кристалів  $BaWO_4$  ефективність ВКР перетворення зростає з 5% при енергії перетворюється випромінювання 10 мДж до 32% для енергії в 50 мДж. У якості накачуючого випромінювання використовувалося випромінювання YAG:Nd лазера ( $\lambda = 1.064$  мкм)- Рис. 1.1 [39].

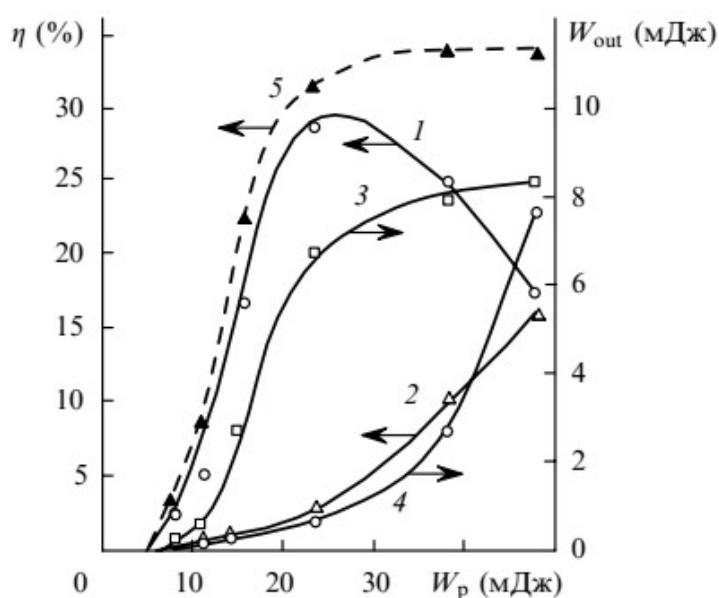


Рисунок 1.1- Залежність ефективності ВКР перетворення ( $\eta$ ) від енергії випромінювання накачування ( $W_p$ ).

Ця особливість ефекту ВКР накладає додаткові вимоги до променевої стійкості кристалів, які використовуються в якості ВКР конверторів. Крім того, висока променева стійкість матеріалів дозволяє отримувати і перетворювати лазерне випромінювання високої інтенсивності, що так само належить до актуальних завдань лазерної техніки. Вирішення цього завдання пов'язано зі збільшенням лазерної міцності діелектричних матеріалів, до яких відносяться дані кристали, що в свою чергу передбачає розуміння механізмів руйнування діелектриків під впливом випромінювань високої інтенсивності.

### **1.3 Механізми руйнування діелектричних матеріалів**

Аналіз літературних даних дозволяє виділити три основних типа оптичного пробоя діелектричних матеріалів:

- пробій в кристалах обумовлений наявністю об'ємних включень, здатних поглинати енергію випромінювання (частки платини, бульбашки, мікротріщини). Його механізм полягає в різкому зростанні температури в зоні локалізації дефекту. Це призводить або до проплава, або до значного зростання механічних напружень в кристалі, які перевищують міцність матеріала, що приводить до руйнування матеріала;
- пробій обумовлений нелінійними оптичними явищами-багатофотонне поглинання, самофокусування, вимушене розсіювання. Тобто механізми, які сприяють утворенню пробоя, але не належать до безпосередніх механізмів пробоя. Так ефект самофокусування локально змінює просторові характеристики лазерного випромінювання, що призводить до локального зростання інтенсивності випромінювання і подальшого руйнування матеріала за рахунок утворення електронної лавини, або за рахунок руйнування зв'язків між іонами (аніонами) кристала;
- пробій, обумовлений взаємодією оптичного випромінювання з матрицею кристала - як правило, до таких механізмів належить ударна і багатофотонна



іонізація [40].

Тут більш детально розглядаються власний пробій діелектричних матеріалів і пробій, обумовлений нелінійними оптичними явищами. Пробій, обумовлений об'ємним включенням (матеріал тигля, газові бульбашки) не розглядається з огляду на те, що вимоги до матеріалів, які застосовуються в якості активних лазерних середовищ та конверторів лазерного випромінювання, виключають використання таких кристалів.

Темі власного пробою в кристалах присвячений ряд робіт. В роботі [40] відзначається, що найбільш ймовірними механізмами руйнування діелектричного матеріала під впливом лазерного випромінювання є ударна і багатофотонна іонізація [41, 42]. В цьому випадку процес руйнування можна описати таким чином. Під впливом електромагнітної хвилі вільні (або індуквані) початкові електрони набувають кінетичної енергії, яка при зіткненні з атомами речовини частково витрачається на утворення додаткових вільних електронів. При досягненні порогової концентрації вільних електронів в кристалі утворюється область «сильного» поглинання енергії лазерного випромінювання, що супроводжується перегрівом і утворенням проплаву (тріщин, обляції). У різних роботах дані про концентрацію вільних електронів в діелектричних матеріалах різні (від  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [43] до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  [44]).

Також вказується на імовірний характер процесів, які призводять до руйнування матеріалів внаслідок впливу оптичного випромінювання. У випадку ударної та багатофотонної іонізацій, процес розвитку електронної лавини обумовлено імовірним характером народження початкових електронів. Найбільш детально процес формування і розвитку електронної лавини внаслідок впливу оптичного випромінювання описаний в роботах [45-47].

Аналіз проведено на основі розв'язання квантово-механічного рівняння для електронів зони провідності, що описує процес розмноження електронів в наслідок розвитку ударної іонізації (1.1). Критерій пробою знаходиться зі спільного рішення рівнянь, що описують кінетику концентрації електронів  $n$  і

температури ґратки  $T$  (1.2). Рішення 1.2 дало рівняння для встановлення критерія пробою (1.4).

$$\frac{\partial f(P,t)}{\partial t} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} B(q) \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2\left(\frac{eEq\tau(p)}{\hbar m\Omega(1+\Omega^2\tau^2(p))^{1/2}}\right) \times$$

$$[f(p+q)(N_q+1) - f(p)N_q] \delta(\varepsilon(p+q) - \varepsilon(p) - \hbar\omega_q - n\hbar\Omega) +$$

$$[f(p+q)N_q - f(p)(N_q+1)] \delta(\varepsilon(p+q) - \varepsilon(p) + \hbar\omega_q - n\hbar\Omega)$$
(1.1)

де:  $e$  и  $m$  — заряд та маса електрона,  $p$  ( $\varepsilon$ ) - імпульс електрона з енергією  $\varepsilon$ ,  $B(q)$  - матричний елемент електрон-фононої взаємодії,  $N_q$  - число фононів з хвильовим вектором  $q$ ,  $\hbar\omega_q$  - енергія фонона,  $\tau(\varepsilon)$  - час релаксації поздовжньої компоненти імпульсу електрона з енергією  $\varepsilon$  за відсутності поля.

$$\frac{dn}{dt} = \gamma n, \quad \frac{dT}{dt} = \beta nT^{3/2};$$
(1.2)

де:  $\beta$  - коефіцієнт, що залежить від параметрів електрон-фононного зв'язку, потенціалу іонізації та інших характеристик ґратки,  $\gamma$  - постійна розвитку лавини, яка визначається з рішення квантово - механічного рівняння (1.3).

$$f(x,t) = e^{\gamma t} f(x);$$
(1.3)

$$\gamma t_i = \ln\left(1 + \frac{2\gamma}{\beta n_0}\right);$$
(1.4)

де:  $t_i$  - тривалість імпульсу випромінювання,  $n_0$  - початкова концентрація електронів.

В [40] вказується, що згідно загальноприйнятим уявленням початкові електрони, необхідні для розвитку електронної лавини, обумовленої ударною іонізацією, виникають внаслідок фотоіонізації домішок, дефектів або багатофотонної іонізації основних атомів кристалічної ґратки. Якщо в результаті цих процесів концентрація електронів  $n_0$  в об'ємі взаємодії вже на

початкових ділянках лазерного імпульсу виявиться досить великою, так що  $n_0V > 1$ , то критичне поле пробою визначається швидкістю розвитку електронної лавини, яка дуже слабо залежить від  $n_0$ . В протилежному випадку, тобто при  $n_0V < 1$ , критичне поле буде визначатися не стільки швидкістю розвитку лавини, скільки швидкістю народження початкових електронів. Іншими словами, «вузьким горлом» в процесі лазерного руйнування, яке пов'язано з ударною іонізацією, в цьому випадку є народження початкових електронів. При цьому процес руйнування набуває істотно статистичного характеру: поріг пробою визначається імовірністю появи початкового електрона. Тут  $V$  - об'єм області взаємодії випромінювання з матеріалом. Імовірність пробою можна оцінити за допомогою виразу:

$$P = \sum_{k=n}^{\infty} S_n(t) = \frac{\Gamma(\alpha + n \exp(-t/\tau))}{\Gamma(\alpha)} ; \quad \alpha = \tau/\tau_1 \quad (1.5)$$

де:  $\tau$  - характерний час ударної іонізації;  $\tau_1$  - й час багатofотонної іонізації,  $n$  - кількість початкових електронів;  $t$  - час впливу лазерного випромінювання на речовину.

Слід зазначити, що  $\tau$  і  $\tau_1$  безпосередньо залежать від інтенсивності лазерного випромінювання. Крім того, вказується на значний вплив стримування електронної лавини за рахунок нестачі початкових електронів, коли  $\alpha$  значно менше інтенсивності випромінювання. У цьому випадку імовірність пробою за час  $t$  визначається виключно багатofотонною іонізацією. Тобто є менш імовірним по відношенню до ударної іонізації процесом:

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{I_t}{\tau_1}\right) . \quad (1.6)$$

Автори роблять висновок про значний вплив наявності чи відсутності початкових електронів на променеву міцність кристала.

В реальних кристалах завжди існує ряд дефектів, пов'язаних зі структурною недосконалістю (вакансії, міжвузельні атоми, елементи матриці, які змінили зарядовий стан) та домішок (неконтрольованих та навмисно введених в кристал). Очевидно, що структура і вид дефекту будуть впливати на імовірність виникнення початкових електронів внаслідок його фотоіонізації. Крім того різні точкові дефекти можуть виступати в якості центрів локалізації або делокалізації початкових електронів і суттєво впливати на імовірність оптичного пробою.

Таким чином можна сформулювати такі вимоги до кристалічних активних середовищ ВКР лазерів:

1. в кристалі повинна одночасно реалізовуватися висока ефективність генерації лазерного іона активатора і висока ефективність ВКР-конверсії;
2. кристал повинен мати високу ізоморфну ємність, тобто мати можливість введення високих концентрацій активатора, що важливо для забезпечення високого коефіцієнта поглинання при використанні діодного накачування;
3. при введенні активатори не повинні призводити до значних структурних порушень, оскільки від цього залежить ефективність генерації стоксових компонент;
4. кристали повинні мати високу променеву міцність для ефективної ВКР-конверсії.

Крім цих вимог, залишаються вимоги, що висуваються до традиційних лазерних кристалів: термічна стабільність характеристик, механічна міцність, хімічна інертність. Не на останньому місці стоїть «технологічність» кристала. А саме, кристал не повинен мати фазових переходів і повинен конгруентно плавитися при температурі не вище 1500 °С. Ця вимога накладається можливістю використання платинових тиглів і методів вирощування, які найбільш широко застосовуються при промисловому виробництві кристалів (методи Чохральського, Стокбаргера-Бріджмена). Також, небажана наявність в

складі кристала елементів з високою вартістю.

#### 1.4 Точкові дефекти в кристалах зі структурним типом «шеєліт»

Кристалічна структура. Кристали  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$  належать до сімейства кристалів зі структурою мінералу «шеєліт» (природний аналог -  $\text{CaWO}_4$  з домішками Mn, Sr, Nb, Ta, Cr, F, Cu) [48], тетрагональна сингонія, просторова група  $I4_1/a$  [49]. Елементарна комірка відображена на рис. 1.2 і складається з 4 формульних одиниць ( $Z=4$ ). У кристалічній структурі атоми Pb мають додекаедричне оточення атомами кисню з двома наборами міжатомних відстаней (к.ч. = 4 + 4; к.ч.- координаційне число). Найближче оточення поліедра  $\text{PbO}_8$  - чотири аналогічних вісьмовершинника, пов'язаних з ним спільними ребрами. Атом Mo (W) знаходиться в центрі трохі спотвореного тетраедра  $\text{MoO}_4$  ( $\text{WO}_4$ ) при однакових чотирьох відстанях MoO (WO) (к.ч. = 4) валентні кути різні. Кожний атом кисню координований, в свою чергу, двома атомами Pb і одним атомом молібдену (вольфраму) (к.ч. = 3).

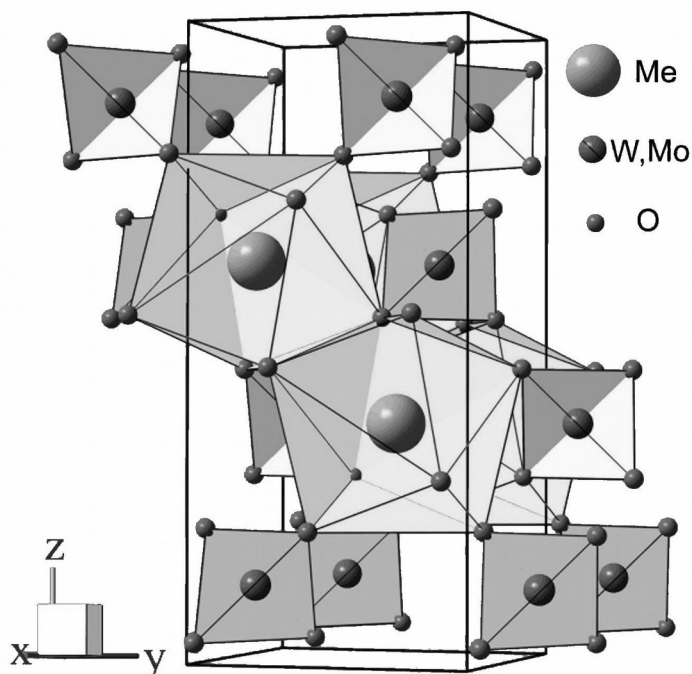


Рисунок 1.2- Фрагмент кристалічної структури молібдату (вольфрамату) свинцю.

Наявність в складі вольфраматів і молібдатів елементів з двовалентними катіонами, які мають кілька валентних станів, а також особливості кристалічної будови  $MeWO_4$ ,  $MeMoO_4$  призводять до утворення різних дефектних центрів, що включають точкові дефекти та їх асоціати, суттєво впливають на оптичні та діелектричні властивості кристалів. Очевидно, що типи точкових дефектів і їх концентрація будуть залежати від умов вирощування монокристалів (склад вихідної сировини для вирощування, умови та метод вирощування) і, відповідно, істотно впливати на властивості кристалів [50].

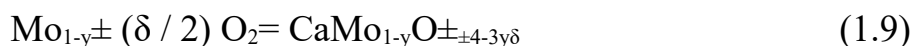
Відомо, що точкові дефекти в кристалах впливають на їх фізичні та хімічні властивості. У якості точкових дефектів розглядають вакантні вузли в ґратці або атоми в міжвузлах, домішкові атоми.

Створення власних точкових дефектів в чистих кристалах  $MeWO_4$ ,  $MeMoO_4$  пов'язують з відхиленням від стехіометрії в процесі підготовки шихти та на етапі вирощування кристалів, наявністю гетеровалентних домішок, атмосферою, в якій вирощуються або відпалюються кристали (окислювальна або відновлювальна) [51].

Показано, що при вирощуванні монокристалів  $CaMoO_4$  спостерігається інтенсивне випаровування оксиду  $MoO_3$ , який має більшу летючість, ніж у оксидів лужноземельних елементів (1.7). Це призводить до дефіциту молібдену і кисню в кристалі і відповідно до утворення дефектів  $(V_{Mo})^{+6}$  і кисню по реакції (1.8) [51].



Контролювати кількість кисневих вакансій можна регулюючи тиск кисню:



Усунути кисневі вакансії можна при подальшому відпалі кристала в атмосфері, яка містить кисень. При цьому виникає ймовірність утворення антифренкелівських пар  $(V_o)^{2+}$  і  $(O_i)^2$ . Згідно [51] рівноважна концентрація в атомних частках френкелівських дефектів  $[(V_o)^{2+}][O_i^2]$  після відпалу в атмосфері кисню становить приблизно  $10^{-7}$ .

Для кристала молібдата свинцю вказується на присутність дефектів, що підтримують електронейтральність кристалів - пов'язані електрони, що утворюють центри типу  $Mo^{5+}$  і  $Pb^{3+}$ , вільні електрони та дірки [51]. Точкові дефекти обумовлені наявністю гетеровалентних домішок, які заміщають катіони  $Pb^{2+}$  і  $Mo^{6+}$  у їх кристалографічних позиціях, розглядаються на прикладі монокристала  $PbMoO_4$  і діляться на два типи:

1. Домішки, що створюють негативний заряд при заміщенні катіона матриці  $(MeMo)^{n-6}$  -  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $(MePb)^-$  -  $Na^+$  і  $Ka^+$ , як правило такі домішки мають іонний радіус менший або близький до іонного радіусу катіона матриці.
2. Домішки заміщають  $Pb^{2+}$  і створюють заряд типу  $(MePb)^{m-2}$ . Як правило до таких домішок відносяться рідкісноземельні елементи.
3. З урахуванням вищесказаного в [51] пропонується модель зарядової компенсації для монокристалів молібдатів свинцю і монокристалів молібдатів інших лужноземельних елементів:

$$[Pb^{3+}] + [p] + 2[(V_o)^{2+}] + [(MePb)^{m-2}] = [Mo^{5+}] + [n] + 2[(O_i)^2] + (n-6) \quad (1.10)$$

$$[(MeMo)^{n-6}] + [(MePb)^-]$$

Відомо, що точкові дефекти, які формуються на різних етапах отримання монокристала (вирощування і відпал в різних умовах, активація рідкісноземельними іонами), істотно впливають на їх фізичні властивості - оптичні, діелектричні, механічні та інші.

Так в роботі [52] зниження радіаційної стійкості монокристалів  $PbWO_4$

пов'язують з наявністю центрів забарвлення, які характеризуються поглинанням в області 350 нм. Такі центри виявлено в більшості досліджуваних в роботі кристалів. В роботі [53] вказується, що центри забарвлення з поглинанням в області 350 нм під впливом радіації трансформуються в центри з поглинанням в області 410 нм, які і є основною причиною радіаційного руйнування цих монокристалів. У свою чергу виникнення центрів забарвлення (350 нм) пов'язано з присутністю в монокристалах  $PbWO_4$  вакансій свинцю  $(V_{Pb})^{2-}$ , які з'являються внаслідок випаровування  $PbO$  в процесі росту. Утворення центрів (350 нм) пов'язують із зарядовою компенсацією надлишкового негативного заряду  $(V_{Pb})^{2-}$ . Далі автори в ряді робіт вказують шляхи підвищення радіаційної стійкості монокристалів  $PbWO_4$  за рахунок введення в монокристал F, Sb та рідкісноземельних іонів RE =  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ . Так в роботах [53, 54] встановлено, що введення  $La^{3+}$  призводить до компенсації надлишкового негативного заряду  $(V_{Pb})^{2-}$ , який компенсується надмірним позитивним зарядом  $La^{3+}$  з утворенням дипольного дефекту  $[2(La^{3+}_{Pb})^+(V_{Pb})^{2-}]$ . Зміна механізму зарядової компенсації підтверджується дослідженнями, проведеними за допомогою методу діелектричної спектроскопії. Так само, в роботах [55, 56] показано формування дипольних дефектів при легуванні монокристалів  $PbWO_4$  іонами RE = La, Y, і Gd. В результаті відпалу в повітряній атмосфері спостерігали пік діелектричної релаксації, пов'язаний з утворенням дефекту  $[2(RE^{3+}_{Pb})^+(O_i)^-]$ , де  $O_i^-$  міжвузельний іон. На основі комп'ютерного моделювання вказана можливість існування у міжвузлах іонів кисню.

В роботі [50] розглянуто дипольні дефекти сформовані в результаті введення в кристал  $4^x$  валентних іонів -  $Th^{4+}$  і  $Zr^{4+}$ . В цьому випадку формуються дипольні дефекти  $[(Th_{Pb}^{4+})''+(V_{Pb})'']$  і  $[(Zr_{Pb}^{4+})''+(V_{Pb})'']$ . Крім цього автори вказують на можливість вбудовування цирконію в міжвузли завдяки малому іонному радіусу Zr.



## 1.5 Оптичні центри в монокристалах шесліту, активованих Nd<sup>3+</sup>

Важливою характеристикою активного лазерного середовища є структура активаторного центру, що формується в результаті введення в кристал лазерно-активної домішки, зокрема Nd<sup>3+</sup>, і визначає його параметри. У свою чергу, структура активаторного центру буде визначатися кристалографічною позицією Nd<sup>3+</sup> в кристалічній матриці і його локальним оточенням.

У літературі існує ряд робіт, присвячених активації Nd<sup>3+</sup> тетрагональних монокристалів молібдатів і вольфраматів з лужноземельними катіонами і свинцем. Доцільно акцентувати увагу на наступних моментах. Через неізовалентне заміщення лужноземельних елементів (або свинцю) в кристалах відбувається формування зарядокомпенсуючого дефекту, що може бути компенсовано введенням домішки-компенсатора надлишкового заряду. Це може стати причиною формування одного або декількох оптичних центрів з різною структурою, що в свою чергу може істотно змінити характеристики активного середовища.

Для активних середовищ є переважною наявністю одного типу оптичних центрів - активаторного центру. Наявність декількох оптичних центрів може негативно вплинути на генераційні властивості середовища. У багатоцентрових структурах може реалізовуватися міжцентрове перенесення енергії, поглинання енергії накачування центрами забарвлення з випроміненням на різних довжинах хвиль. Реалізація таких механізмів в активному середовищі значно зменшує ККД генерації.

Зокрема, автори [2] вказують на проблему пов'язану з утворенням декількох активаторних центрів в результаті введення рідкісноземельних іонів RE<sup>3+</sup> (Nb<sup>5+</sup> і Na<sup>+</sup>) в кристал SrWO<sub>4</sub> [57, 58]. Ніобій і натрій були використані у якості зарядових компенсаторів. Автори відзначають зниження активності оптичних центрів, які характеризуються піками (E, D, C, B) у разі збільшення концентрації Na<sup>+</sup> в кристалі (рис.1.3). Так само відзначається збільшення поглинання центрами, які характеризуються піком А. Цей пік автори

пов'язують з наявністю трьох нееквівалентних оптичних центрів неодиму (перехід  ${}^4I_{9/2} - {}^4F_{3/2}$ ). Разом з тим встановлено, що застосування  $Nb^{5+}$ , як співактиватора призводить до формування нового оптичного центру, що характеризується піком F. Появу даного піка автори пов'язують з розміщенням  $Nb^{5+}$  в позиції  $W^{6+}$  і формуванням

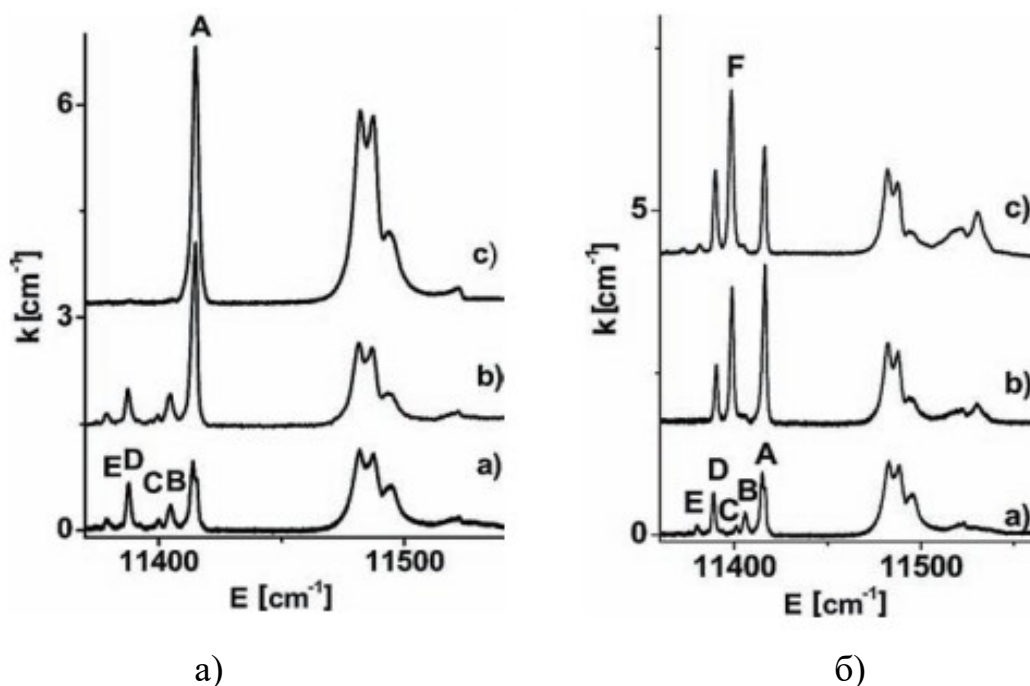


Рисунок 1.3 - Вплив співактиваторів Nb і Na на формування оптичних центрів в кристалах  $SrWO_4:Nd^{3+}$ . Приведено криві поглинання: а) 0,6 ат.% Nd, 0,6 ат.% Nd – 0,6 ат. % Na, 0,6 ат.% Nd – 1,8 ат. % Na; б) 0,6 ат.% Nd – 0,6 ат. % Nb, 0,6 ат.% Nd – 1,8 ат. % Nb.

дефекту ( $Nb_w$ ). В роботі [59] розглянуто вплив  $Nd^{3+}$  на оптичні та діелектричні властивості монокристалів  $PbWO_4$  в залежності від концентрації  $Nd^{3+}$  в кристалі. У роботі відзначається збільшення інтенсивності піку 585 нм, що пов'язаний з переходами  ${}^4I_{9/2} - {}^4G_{5/2} + {}^4G_{7/2}$   $Nd^{3+}$ , зі збільшенням концентрації іонів  $Nd^{3+}$  (рис.1.4).

Крім того, відзначається зсув краю фундаментального поглинання в більш довгохвильову зону. Даний ефект на думку авторів є результатом формування нових енергетичних рівнів [60], появу яких автори пов'язують з вбудовуванням

іонів  $\text{Nd}^{3+}$ , з більшою валентністю і меншим іонним радіусом, в кристалографічну позицію  $\text{Pb}^{2+}$ . Також автори вказують, що зі збільшенням концентрації іонів неодиму в кристалі відбувається трансформація оптичних центрів. Крім того, автори відзначають схожість у механізмах формування

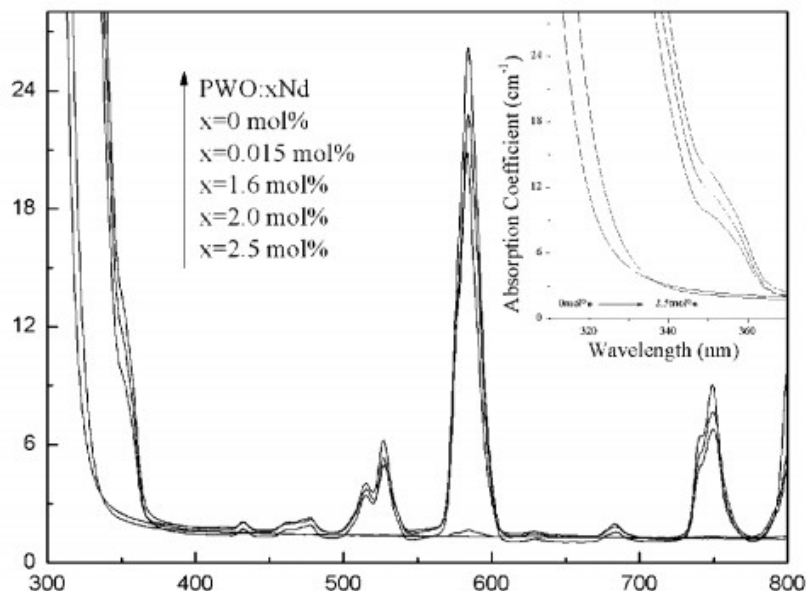


Рисунок 1.4- Вплив зміни концентрації Nd на оптичне поглинання в монокристалах  $\text{PbWO}_4$ .

зарядокompенсуючих дефектів в кристалах  $\text{PbWO}_4$ , які активуються  $\text{Nd}^{3+}$  і кристалах, які активуються такими рідкісноземельними елементами, як  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  -  $[2(\text{Re}^{3+}_{\text{Pb}})^{++}(\text{V}_{\text{Pb}})^{-2}]$ . Такий висновок робиться на основі характерної поведінки кривих термо-стимульованої люмінесценції (ТСЛ) отриманих для кристалів, активованих  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  [61, 62] і ТСЛ отриманих для  $\text{Nd}^{3+}$  авторами [59].

Як видно з рис.1.5 активація монокристалів  $\text{PbWO}_4$  іонами  $\text{Nd}^{3+}$  призводить до руйнування центрів забарвлення номінально чистих монокристалів  $\text{PbWO}_4$ , що характеризуються піками кривої ТСЛ які спостерігаються при 50 і 120 °С.

Руйнування деяких центрів забарвлення спостерігалось і у випадку з активацією  $\text{PbWO}_4$  іонами  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ . Висвітлення в номінально чистих

кристалах  $\text{PbWO}_4$  при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  з енергією випромінювання  $2,1\text{ eV}$  автори пов'язують з наявністю дефектів типу  $\text{Pb}^{3+} - \text{O}^-$  [64], які при введенні в монокристал  $\text{PbWO}_4$  іонів  $\text{Nd}^{3+}$  руйнуються в результаті зміни способу зарядової компенсації. На користь обраного механізму зарядової компенсації вказують дослідження проведені методом діелектричної спектроскопії.

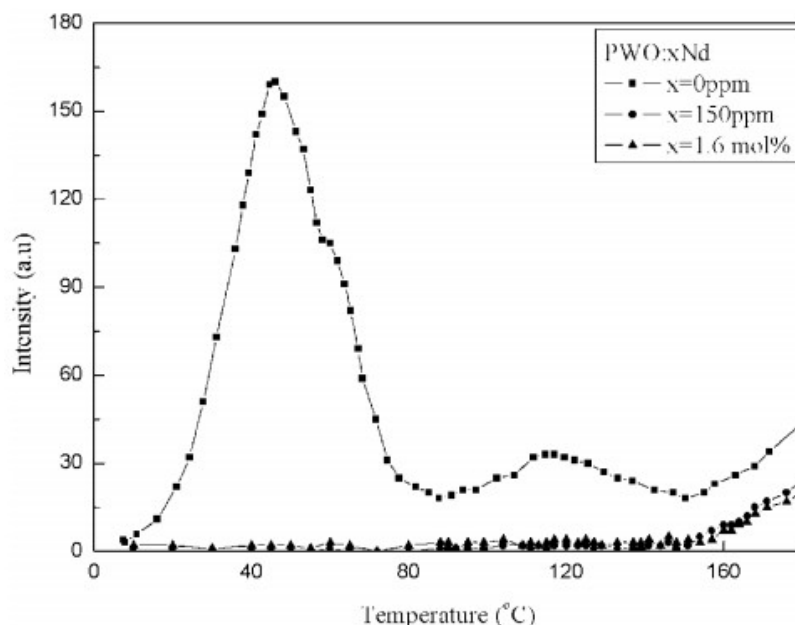


Рисунок 1.5 - Криві ТСЛ отримані для номінально чистих та активованих монокристалів  $\text{PbWO}_4$ . Спостерігається загасання піків ТСЛ в наслідку введення активатора. Піки характерні для номінально чистого кристала  $\text{PbWO}_4$  спостерігаються при  $50$  і  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

Автори порівнюють енергії активації електрично-активних дефектів, які спостерігаються в кристалах  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  з даними отриманими для електрично-активних дефектів монокристалів  $\text{PbWO}_4:\text{La}^{3+}$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) [62, 65, 66]. Енергії активації визначені для електрично-активних дефектів відрізняються в межах близько 20% (таблиця 1.2 [59]). Також автори вказують на відмінності у формі кривої тангенсу кута діелектричних втрат (рис.1.6), що обумовлено утворенням центру  $[(\text{La}_\text{W}^{3+})'' - (\text{La}_\text{Pb}^{3+})' - (\text{V}_\text{O})^{\cdot\cdot}]$ . Утворення аналогічного центру передбачається і у випадку з  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  -  $[(\text{Nd}_\text{W}^{3+})'' - (\text{Nd}_\text{Pb}^{3+})' - (\text{V}_\text{O})^{\cdot\cdot}]$ .

Таблиця 1.2- Енергія активації електрично-активних дефектів в монокристалах  $\text{PbWO}_4$ , активованих Nd та іонами інших рідкісноземельних елементів.

Активатор	Концентрація	Диполь	Енергія активації, еВ	Посилання
Nd	1,6 мол.%	$[2(\text{Nd}^{3+}_{\text{Pb}}) \cdot (\text{V}_{\text{Pb}})]$	0,5	[59]
Nd	2,0 мол.%	$[2(\text{Nd}^{3+}_{\text{Pb}}) \cdot (\text{V}_{\text{Pb}})]$	0,41	[59]
Nd	2,5 мол.%	$[2(\text{Nd}^{3+}_{\text{Pb}}) \cdot (\text{V}_{\text{Pb}})]$	0,41	[59]
La	0,05 мас.%	$[2(\text{La}^{3+}_{\text{Pb}}) \cdot (\text{V}_{\text{Pb}})]$	0,55	[62]
Y	0,04 мас.%	$[2(\text{Y}^{3+}_{\text{Pb}}) \cdot (\text{V}_{\text{Pb}})]$	0,46	[65]
Gd	0,02 мас.%	$[2(\text{Gd}^{3+}_{\text{Pb}}) \cdot (\text{V}_{\text{Pb}})]$	0,5	[66]

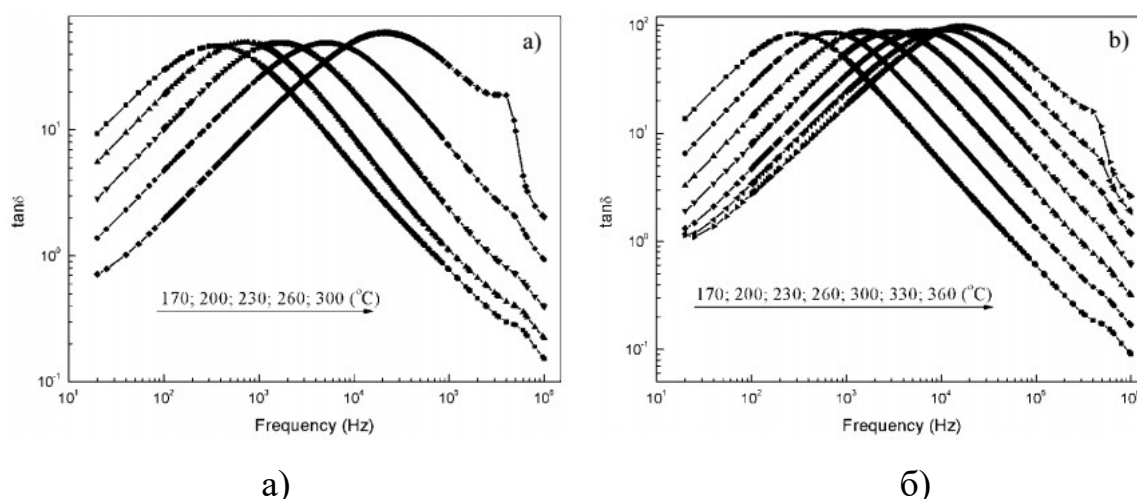


Рисунок 1.6- Температурно-частотні залежності кута діелектричних втрат монокристалу  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}$  – 1,6 мол.% Nd: а) після росту; б) після відпалу.

Виходячи з літературних даних можна стверджувати, що введення рідкісноземельних іонів в монокристал  $\text{PbWO}_4$  впливає на способи зарядової компенсації цих монокристалів. Вплив проявляється у виникненні нових способів зарядової компенсації. Це, в свою чергу, не тільки призводить до виникнення нових центрів забарвлення, а й до руйнування центрів забарвлення, що спостерігаються в номінально чистому  $\text{PbWO}_4$  і, відповідно, до істотних відмінностей між чистими і активованими кристалами  $\text{PbWO}_4$ . Крім того в роботі [1] автор вказує на незадовільну відповідність розрахункових і

експериментально спостережуваних значень інтенсивностей в спектрі поглинання кристала  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}$ . Причина цієї відмінності, на думку автора, полягає в тому, що симетрія оптичного центру нижче  $S_4$ .

Таким чином, дефекти в кристалах, утворення яких залежить від застосованих домішок, методу та умов вирощування, суттєво впливають на оптичні, діелектричні та інші властивості кристалів. Підсумовуючи дані, які були отримані з літературних джерел, можна стверджувати:

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

- при вирощуванні монокристалів зі структурою шеєліта для активних середовищ лазерів з прогнозованими властивостями необхідно дослідження впливу 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 дасть можливість визначити шляхи підвищення функціональних характеристик активних елементів на основі цих кристалів.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ЗАСТОСОВАНІ В РОБОТІ

#### 2.1 Методи рентгенівської дифракції для дослідження фазового складу і структури кристалів

Рентгенівські дослідження подрібнених зразків в конфігурації “на відбиття” були проведені при кімнатній температурі на порошковому дифрактометрі HZG-4 (графітовий плоский монохроматор) за схемою Брегга-Брентано (випромінення  $\text{CuK}\alpha$ , дифрагований промінь з часом набору імпульсів 15 с, кроком  $0.02^\circ$ , інтервал кутів  $2\theta$  15-140°). Для запобігання проявам переважної орієнтації зразки при вимірюванні оберталися. Первинна обробка дифракційних порошкових даних проведена за допомогою комплексу програм FullProf – 2007 [67, 68]. Якісний фазовий аналіз зразків, виконаний з використанням автоматизованої бази даних PCPDFWIN PDF-2, свідчить про отримання однофазних зразків. Параметри елементарної комірки зразків були розраховані за допомогою програм POWDER і Dicvol04. Всі розрахунки складу і структури подрібнених в порошок зразків проведені за методом Рітвельда в DBWS – 9411 [69]. Для опису форми піку застосовували функцію псевдо-Войта при 8.0 FWHM, де FWHM-середня ширина піку на половині висоти. В якості основної моделі розрахунку переважної орієнтації була обрана функція Марч-Долласа:  $P_K = [G_1^2 \cos^2 \alpha_K + (1/G_1) \sin^2 \alpha_K]^{-3/2}$ , де  $G_1$  - змінна величина,  $\alpha_K$  - кут між вектором розсіювання  $d_K^*$  і вектором орієнтації кристалітів.

Після уточнення коефіцієнта приведення до абсолютної шкали фону нуля лічильника, параметрів елементарної комірки і зміщення зразка, наступним етапом було уточнення профільних і структурних параметрів шляхом поступового додавання профільних параметрів при уточнювальному фоні. Структурні параметри було встановлено в кілька етапів: спочатку тільки координати атомів, потім теплові параметри в ізотропному і анізотропному наближеннях при фіксованих позиціях атомів, далі заселеності кожної позиції

при фіксованих позиційних і теплових параметрах потім заселеність окремої позиції спільно з його тепловим параметром при фіксованих інших позиціях. В процесі уточнення проводився аналіз отриманих результатів і корекція етапів уточнення.

Дослідження кристалітів розміром  $0.1 \times 0.1 \times 0.1$  мм виконано на монокристальнім дифрактометрі STOE STADI VARI PILATUS-100K, ( $\text{MoK}_\alpha$ ). Первинна обробка дифракційних даних проводилася з допомогою комплексу програм WinGX [70] з введенням поправки на поглинання згідно еквівалентів (MULTISCAN).

## 2.2 Метод імпедансної спектроскопії

Для дослідження електрично-активних дефектів в кристалах використовувався метод імпедансної спектроскопії в інтервалі частот  $25\text{-}10^6$  Гц і температур  $25\text{-}526$  °С. Вимірювані величини- ємність і провідність зразка при заданій частоті і температурі пов'язані співвідношенням:

$$Z = Z' + Z'' = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (2.1)$$

де:  $Z$ - комплексний опір зразка,  $Z'$ - реальна частина комплексного опору,  $Z''$ - уявна частина комплексного опору,  $R$ - загальний опір зразка,  $C$ - загальна ємність зразка,  $\omega$ - кутова частота, на якій проводилися вимірювання.

Для проведення вимірювань методом імпедансної спектроскопії з кристалів, відповідно до схеми виготовлення зразків, виготовлялися зразки з товщиною 1мм і діаметром, рівним діаметру кристала (рисунок 2.1 а, в). Ці зразки були вирізані згідно з позиціями 1, 5. Поверхні зразків шліфувалися на полірувальному верстаті СД2 з застосуванням мікропорошка М40. Полірування зразків проводилося за допомогою алмазних порошоків АС 20/14 з доведенням за допомогою порошка АС 14/10, шорсткість поверхні після обробки відповідала 13 класу чистоти. Після полірування проводився відпал зразків при



температурі  $600^{\circ}\text{C}$ . Потім в центр кожного зразка методом вакуумного напилення були нанесені золоті контакти круглої форми. Діаметр контактів становив 10 мм (Рис. 2.1 в).

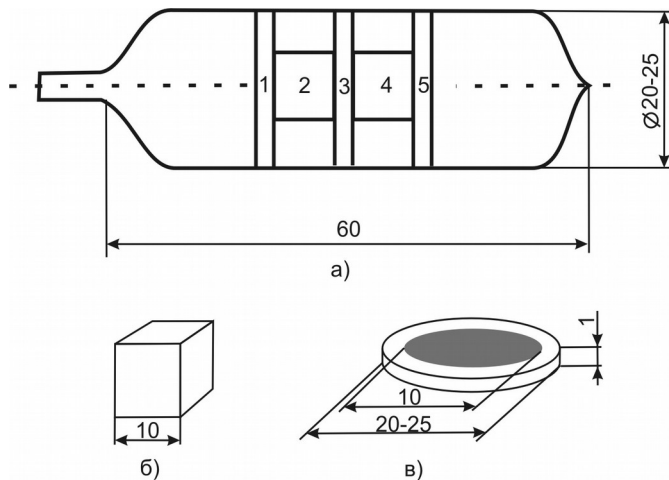
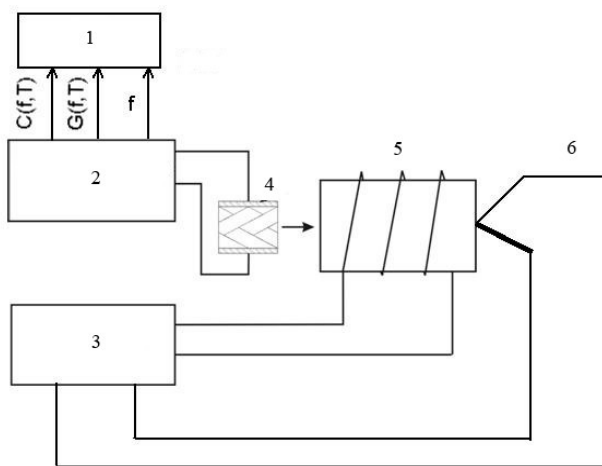


Рисунок 2.1- Схема виготовлення зразків.

Схему стенду для дослідження зразків методом імпедансної спектроскопії приведено на рис. 2.2 (а), його зовнішній вид - рис. 2.2 (б).



а)

б)

Рисунок 2.2- Стенд для проведення досліджень монокристалів методом імпедансної спектроскопії. Схема (а) та його зовнішній вигляд (б). На схемі: 1- ЕОМ; 2- імпедансметр (Е7-20); 3- прилади контролю температури РИФ-101; 4- досліджуваний зразок; 5- ізо статична піч; 6- термопара ТПП-10.

Стенд складається з керуючої вимірюванням ЕОМ (1), до якої приєднано прилад 2 (Е7-20) для вимірювання провідності  $G$  та ємності  $C$ , прецизійного програмного терморегулятора РИФ-101 [71], здатного протягом тривалого часу підтримувати постійну температуру в діапазоні 25-500°C, печі 5, в яку поміщають досліджуваний зразок 4. Вимірювання температури в печі здійснюється за допомогою платинової термопари (ТПП-10) 6. Температура в печі задається в ручному режимі і підтримується у автоматичному режимі за допомогою блоку РИФ-101. Температурна похибка не перевищує  $\pm 1\text{K}$ .

Вимірювання частотної залежності ємності  $C$  і провідності  $G$  зразка відбувається в автоматичному режимі. Похибка при вимірюванні цих параметрів не перевищує 0,1%. ЕОМ задає частоту  $f$ , на якій проводяться вимірювання, Е7-20 вимірює залежності  $C(f,T)$  і  $G(f,T)$  зразка, після чого дані вимірювань записуються в файл. Частота змінюється в діапазоні 25-1000 Гц з кроком в 1 Гц, в діапазоні проведення досліджень  $10^3$ - $10^6$  Гц з кроком 1000 Гц. Після проведення вимірювань при заданій температурі  $T_0$  виставляється нове значення температури  $T_1$ , після чого вимірювання  $C(f,T)$ ,  $G(f,T)$  повторюються.

Для кожного із зразків було проведено по 5 вимірів при різних температурах. Отримані дані оброблялися наступним чином.

У всьому частотному інтервалі за допомогою формул (2.2-2.5) визначався тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg } \delta(f,T)$ , який представляє собою відношення уявної частини діелектричної проникності ( $\epsilon''$ ) до дійсної ( $\epsilon'$ ).

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad , \quad (2.2)$$

$$\epsilon' = \frac{d}{S\omega R} = \frac{dG(f,T)}{2\pi f S} \quad , \quad (2.3)$$

$$\varepsilon'' = \frac{dC(f,T)}{S} \quad , \quad (2.4)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G(f,T)}{2\pi f C(f,T)} \quad , \quad (2.5)$$

де:  $\operatorname{tg} \delta$  - тангенс кута діелектричних втрат,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ - реальна і уявна частини діелектричної проникності,  $d$ - товщина зразка,  $S$ - площа зразка,  $R$ - загальний опір зразка,  $\omega$ - кругова частота скануючого сигналу,  $f$ - частота скануючого сигналу,  $G(f,T)$ - провідність зразка,  $C(f,T)$ - ємність зразка,  $T$ - температура при якій проводилися вимірювання.

Для різних температур будуються залежності  $\operatorname{tg} \delta_n = F(f_n)$ . Для кожної кривої, яка відповідає певній температурі  $T$ , визначається частота  $f$  при якій спостерігається максимум цієї кривої  $f_{\max}$ . Температура і частота, при якій спостерігався максимум, записується в таблицю.

В ту ж таблицю в окремих колонках записуються значення логарифма частоти  $\ln(f_{\max})$  та температури у вигляді  $1/T$ , температура записується в градусах Кельвіна. Далі будується графік залежності  $\ln(f_{\max}) = F(1/T)$ . Результуючий графік апроксимується за допомогою однієї або декількох прямих. Для кожної прямої за формулою (2.6) знаходиться енергія активації релаксаційного процесу.

$$E_a = \frac{2k(\ln f_1 - \ln f_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad , \quad (2.6)$$

де  $f_{1,2}$ - частоти при яких спостерігаються максимуми кривих тангенса кута діелектричних втрат,  $T_{1,2}$ - температури при яких були отримані дані криві,  $E_a$ - енергія активації релаксаційного процесу.

Формула (2.6) є наслідком формули (2.7), яка описує число іонів  $n$ , які переміщуються в одиницю часу в одиниці об'єму через потенційний бар'єр в заданому напрямку [72]:

$$n = \frac{n_0}{6} v e^{-\frac{U}{kT}} \quad (2.7)$$

де  $n_0$  - загальна кількість слабо пов'язаних іонів в одиниці об'єму діелектрика,  $v$  - частота перескоків іона,  $U$  - величина потенційного бар'єру.

Більш точну інформацію про електрично-активні дефекти можна отримати, використовуючи еквівалентні електричні схеми заміщення зразка [73], що представлені на рис.2.3 (а, б).

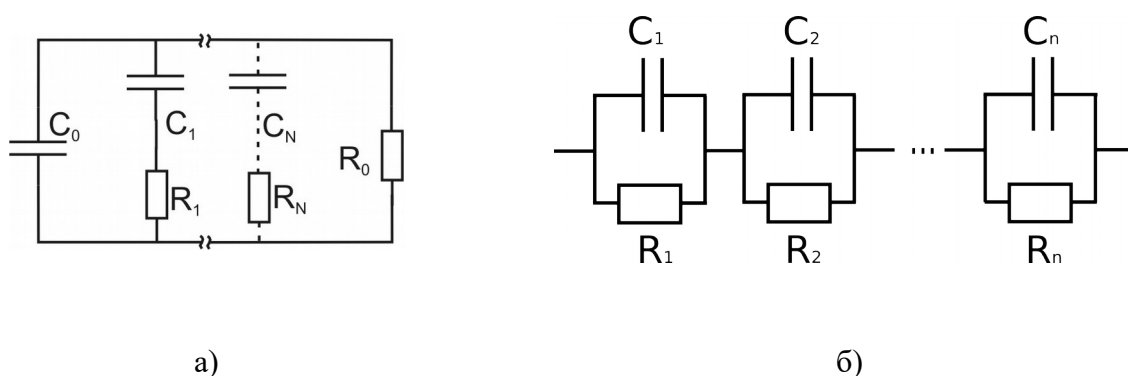


Рисунок 2.3- Електричні схеми заміщення зразка: а) паралельна; б) послідовна.

В основу цих моделей покладено подібність процесів, які відбуваються при заряді (розряді) конденсатора в електричній схемі, і процесів міграції заряду в об'ємі речовини, які добре описані в [73].

У схемі, приведеній на рис. 2.3 а, за допомогою елементів  $C_0$  і  $R_0$  моделюється опір і ємність, що обумовлені бездефектною кристалічною ґраткою матеріалу. Гілки електричного контура містять елементи  $R_{1...N}$ ,  $C_{1...N}$ , які моделюють внесок дефектів в діелектричні властивості матеріалу.

Методика аналізу отриманих результатів полягає в апроксимації експериментальної кривої тангенса кута діелектричних втрат за допомогою еквівалентної схеми заміщення.

Оскільки процес розрахунку тангенса кута діелектричних втрат еквівалентної схеми в ході апроксимації результатів експерименту вимагає великої кількості обчислень, була розроблена програма "Тангенс", яка спрощує ці обчислення. Інтерфейс програми на рис. 2.4. Програма була написана для середовища математичних розрахунків Matlab 6.5.

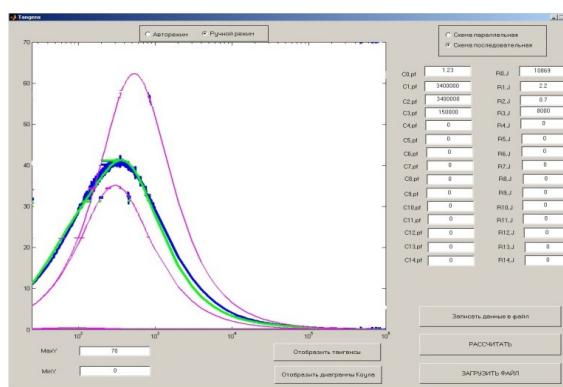


Рисунок 2.4- Приклад аналізу кривої тангенса кута діелектричних втрат монокристала  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  (активуюча домішка  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )

У таблицю, розташовану на інтерфейсі праворуч, вводяться значення ємностей і опорів еквівалентної схеми. В лівій частині знаходяться графіки теоретичної і експериментальної кривих. На ряду з цим наводяться криві тангенсів кутів діелектричних втрат для кожної гілки контура. За допомогою методу послідовних наближень домагаються збігу теоретичної і експериментальної кривих.

Подібна схема застосовується і для отримання послідовних електричних схем заміщення. Для визначення параметрів послідовної електричної схеми заміщення зразків використовуються діаграми  $Z'' = f(Z')$ , які

представляють собою графіки залежності уявної частини комплексного опору зразка від його дійсної частини (2.8).

$$Z'' = f(Z') ; \quad (2.8)$$

У цьому випадку програма будує діаграму, отриману в результаті обробки експериментальних даних, і діаграму, отриману за допомогою послідовної схеми заміщення (Рис.2.3 б). Використовуючи методику послідовних наближень, домагаються збігу цих діаграм з необхідною точністю і зчитують параметри еквівалентної електричної схеми.

Використовуючи ці методики, можна визначити енергію активації електрично-активних дефектів. Аналіз параметрів електричної схеми заміщення досліджуваного зразка дозволяє отримати інформацію про такі характеристики дипольних моментів, як час релаксації та енергія активації. Побудова експериментальних кривих тангенсу кута діелектричних втрат проводилися в середовищі Origin Lab 7.0, згладжування кривих проводилося за допомогою сплайн функції.

### 2.3 Апаратура і методики оптичної спектроскопії

Метод спектроскопії поглинання заснований на вимірюванні поглинання світла досліджуваною речовиною у видимій і ультрафіолетовій областях за законом Бугера-Ламберта-Бера (2.9- 2.10):

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha Cl} \quad (2.9)$$

де:  $I_1$  - інтенсивність світла після проходження зразка;  $I_0$  - інтенсивність падаючого світла;  $\alpha$  - показник поглинання;  $l$  - товщина шару;  $C$  - концентрація.

У разі неможливості встановити значення  $C$ , поглинання відносять до шару одиничної товщини, вважаючи, що  $\alpha C = k$ . В цьому випадку величину  $k$  називають коефіцієнтом поглинання.

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha kl} \quad \text{або} \quad \ln(I_0/I_1) = kl \quad (2.10)$$

Цей закон справедливий тільки для монохроматичного випромінення. Величина  $I_0$  як правило не дорівнює інтенсивності випромінення  $i_0$ , яке падає на поверхню зразка, так само як  $I_1$  не дорівнює інтенсивності  $i_1$  випромінення, що вийшло із зразка. Ця нерівність обумовлена зменшенням величин  $i_0$  та  $i_1$  внаслідок відбиття при переході випромінення в середовище з іншим коефіцієнтом заломлення.

Завдання спектрофотометрії полягає у визначенні  $I_0$  та  $I_1$  (або  $I_1/I_0$ ) по вимірюваним величинам  $i_0$  и  $i_1$  (або  $i_1/i_0$ ). Вона вирішується автоматично виключенням цих впливів за допомогою методів оптичної або електричної компенсації світлового потоку в каналі порівняння при двопробеному способі вимірювання оптичного поглинання.

Спектри поглинання вимірювалися на двопробеному спектрофотометрі “Perkin Elmer” при кімнатній температурі.

Важливою характеристикою кристалів, які використовуються в якості активних середовищ лазерів, є їх люмінесцентні властивості. Основними параметрами люмінесценції є спектр люмінесценції і постійна часу загасання люмінесценції. Спектр люмінесценції є кривою залежності інтегральної інтенсивності випромінення від його частоти з рядом максимумів, які спостерігаються на певних довжинах хвиль. Кожен з таких максимумів характеризує силу осцилятора і ймовірність радіаційного переходу на даній довжині хвилі [74].

Відповідно до теорії Джадда-Оффельта сила осцилятора вимушеного електричного дипольного переходу, що визначає інтенсивності f-f переходів рідкоземельних іонів (2.11), пропорційна параметрам інтенсивності  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) (2.12). У 1966 році Джад висловив припущення про те, що причинами надчутливості окремих переходів РЗ іонів є особливості локального оточення і відповідно тип точкової симетрії РЗ іона в кристалічній матриці [75]. Таким чином, зміна локального оточення рідкоземельного іона неминуче впливає на силу (інтенсивність) f-f переходу і, як наслідок, на криву залежності інтегральної інтенсивності випромінювання від його частоти.

$$f_{JJ'} = \left( \frac{8\pi^2 mc}{3hn^2 \bar{\lambda} (2J+1)} \right) \left[ \chi^{ed} s_{JJ'}^{ed} + \chi^{md} s_{JJ'}^{md} \right], \quad (2.11)$$

де  $m$  і  $e$  - маса і заряд електрона,  $\bar{\lambda}$  - середня довжина хвилі між-мультіплексного переходу  $J$ - $J'$ ,  $n$  - показник заломлення кристала,

$$\chi^{ed} = n(n^2 + 2)^2 / 9, \quad \chi^{md} = n^3, \quad s_{JJ'}^{ed} \quad \text{и} \quad s_{JJ'}^{md} - \text{сили ліній електро-дипольного і магніто-дипольного переходів відповідно. При цьому сила ліній для електро-дипольного переходу дорівнює 2.12}$$

дипольного і магніто-дипольного переходів відповідно. При цьому сила ліній для електро-дипольного переходу дорівнює 2.12

$$s_{JJ'}^{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^N J \| U^{(t)} \| 4f^N J' \rangle|^2 \quad (2.12)$$

де  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ )- параметри інтенсивності,  $U^{(t)}$  - відповідні матричні елементи скорочених тензорних операторів кутових моментів другого, четвертого і шостого рангів. Сила ліній для магніто-дипольного переходу

$s_{JJ'}^{md}$  у формулі (2.11) розраховується згідно (2.13) [76, 77].



$$s_{JJ'}^{md} = \left( \frac{h}{4\pi mc} \right)^2 |\langle 4f^N J \| L + 2S \| 4f^N J' \rangle| \quad (2.13)$$

де  $L+2S$ - магніто-діпольний оператор переходу  $J \rightarrow J'$ .

Параметр  $\Omega_2$  найбільш чутливий до ступеня асиметрії кристалічного поля, в якому знаходиться РЗ іон, а також до зміни енергетичного зазору між  $4f^n$  - та  $4f^{n-1}5d$ - станами РЗ іона, в той час як параметр  $\Omega_6$  найбільш чутливий до зміни електронної щільності  $4f$  і  $5d$  оболонок. Параметр  $\Omega_4$  змінюється в результаті одночасного впливу зазначених факторів, що ускладнює встановлення причини його зміни.

Наряду зі спектром люмінесценції важливою характеристикою є постійна часу загасання люмінесценції. Її важливість обумовлена тим, що взаємодія іона активатора в кристалі з оточуючими (лігандними) іонами проявляється в більшій чи меншій частці безвипромінювальних, та появою нових випромінювальних переходів. Імовірність випромінювального переходу можна визначити за формулою:

$$A_{mn} = 8\pi^2 e^2 v^2 f_{mn} / 3m_e c^3 \quad (2.14)$$

де  $A_{mn}$ - ймовірність радіаційного переходу з рівня  $m$  на рівень  $n$ ;  $f_{mn}$ - сила осцилятора для даної смуги поглинання;  $v$ - частота випромінювання характерна для даного переходу. При цьому загальний час життя рівня  $m$  (2.15) буде визначатися як випромінювальними так і безвипромінювальними переходами.

$$\tau = 1 / (A_{mn} + C_{mn}) \quad (2.15)$$

де:  $\tau$ - час життя рівня  $m$ ;  $A_{mn}$ - ймовірність радіаційного переходу;  $C_{mn}$ - ймовірність безвипромінювального переходу.

Додаткову інформацію можна отримати, якщо крива загасання люмінесценції не є експоненційною (2.16), що характерно для метастабільного рівня домішкового іона.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (2.16)$$

де  $I$  - інтенсивність люмінесценції  $t$ - поточний час,  $\tau$ - постійна загасання люмінесценції.

Причин відхилення експериментальної кривої загасання люмінесценції домішкового іона від експоненційного закону може бути декілька [78-81]. В першу чергу це перенесення енергії від збудженого іона до сусіднього [78, 81]. Інший механізм може бути пов'язаний з міграцією енергії електронного збудження по однотипним іонам [78-80].

Кінетика загасання люмінесценції та спектри люмінесценції були виміряні за допомогою спектрометра "Ecspla". Час загасання метастабільного рівня  ${}^4F_{3/2}$  іона  $Nd^{3+}$  визначався при збудженні в області  $\lambda=805$  нм імпульсами параметричного лазера  $YAG:Nd^{3+}$ , тривалість імпульса 4 нс. Для вимірювань використовувалися зразки розміром 10 x 10 x 1 мм з відполірованими гранями, які були отримані згідно з позицією 3 рис 2.1.

#### **2.4 Методика оцінки внутрішніх напружень в кристалах за допомогою визначення кута аномальної двовісності 2V**

Дослідження залежності внутрішніх напружень в кристалах проводилося за допомогою визначення кута аномальної двовісності 2V. Метод визначення кута аномальної двовісності описано в роботах [82, 83]. Цей метод базується на тому, що у оптично одновісних монокристалів, до яких відносяться і монокристали  $PbMoO_4$  і  $PbWO_4$ , під впливом внутрішніх напружень, викликаних різними кристалічними дефектами, змінюються коефіцієнти заломлення уздовж різних кристалографічних напрямків. При цьому форма еліпсоїда Френеля, яка характеризує монокристал, зазнає деформацій по

відношенню до бездефектного кристала, як наслідок, монокристал стає оптично двовісним. Чим вище рівень механічних напружень, тим більше кут  $2V$  між оптичними вісями монокристала. Визначення кута  $2V$  проводилося з використанням поляризаційного мікроскопа “МИН-8” за методикою, описаною в [84].

Метод обчислення кута  $2V$  полягає в тому, що між вершинами гіпербол які спостерігаються на інтерференційній картині в окулярі мікроскопа (рис. 2.5), за допомогою окуляра з шкалою вимірюється відстань  $d$ . Кут аномальної двовісності обчислюється за виразами (2.17 - 2.18).

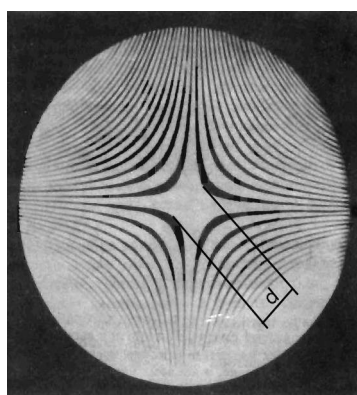


Рисунок 2.5- Приклад інтерференційної фігури, яка застосовується для обчислення кута аномальної двовісності.

$$V = \arcsin\left(\frac{Rd}{2}\right), \quad (2.17)$$

де:  $V$ - кут аномальної двовісності,  $R$ - константа Малляра,  $d$ - кількість поділів на шкалі окуляра мікрометра.

Константа Малляра визначається за допомогою співвідношення:

$$R = \frac{m\lambda}{pd}, \quad (2.18)$$

де:  $m$ - номер спостережуваного інтерференційного максимуму (мінімуму),  $p$ - період використовуваної дифракційної решітки,  $d$ - кількість поділів шкали окуляра мікрометра між інтерференційними максимумами (мінімумами) що

спостерігаються,  $\lambda$ - довжина хвилі на якій проводиться визначення константи Маллера.

Для вимірювання кута аномальної двовісності  $2V$  використовувалися зразки у формі куба з довжиною ребра 10 мм. Орієнтовані по всім кристалографічним напрямкам (рисунок 2.1б) зразки були отримані з позицій 2 і 4 (рис. 2.1а). Кут  $2V$  визначався як середнє значення по трьом точкам розташованим на площині (001), при цьому помилка методу, згідно [84], не перевищує 8%.

## 2.5 Диференціальний- термічний аналіз (ДТА)

Методика проведення вимірювань та аналізу результатів вимірювань детально описана в роботах [85-88].

Метод ДТА ґрунтується на реєстрації зміни температури досліджуваної речовини при її нагріванні (охолодженні), при цьому реєструються температурні, диференціальні та похідні (деривативні) криві [86]. Для проведення вимірювань нами була проведена модернізація установки для термо-гравіметричних досліджень "Derivatograph C" (рис. 2.6).

Метою модернізації було вдосконалення експлуатаційних характеристик установки. У процесі модернізації за рахунок застосування нової елементної бази вдалося підвищити точність установки, так само була вирішена проблема оснащення установки сучасною ЕОМ, що дозволило застосовувати сучасне програмне забезпечення для аналізу отриманих результатів. Основою для нової установки послужив блок печі установки для диференційного термічного аналізу "Derivatograph C", який включає в себе ізотермічну піч (1), в яку поміщається еталонний і досліджуваний зразки (2), термопара для вимірювання температури зразка (3) і термопари для визначення температури зразка (4), підсилювачі для посилення сигналу термопари досліджуваного зразка і отримання диференціального значення сигналу термопар відповідно (5) і (6). Піч описаного блоку підключена до блоку потужності (7) БС (РІФ-101), що представляє собою тиристорний регулятор потужності керований напругою

[71]. Управління потужністю і відповідно температурою в печі здійснюється за допомогою ЕОМ (8), оснащеної платою аналого-цифрового перетворення фірми Advantech PCI -1711 (9). За допомогою PCI -1711 здійснюється реєстрація сигналів з підсилювачів термопар. Управління стендом здійснюється

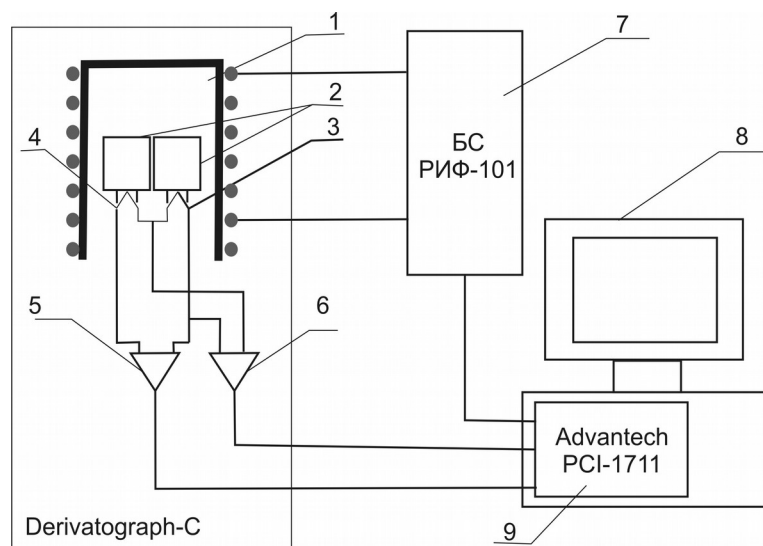


Рисунок 2.6- Схема стенду для проведення ДТА аналізу. На схемі: 1- ізостатична піч; 2- платинові тиглі з еталонним та досліджуваним зразком; 3,4- платинові термопари (ТПП-10); 5,6- підсилювачі сигналів термопари; 7- Блок керування потужністю; 8- керувальна ЕОМ; 9- Плата ЦАП-АЦП “Advantech” PCI-1711.

програмою "Derivatograph control", що розроблена нами для управління стендом і дозволяє як задавати режими нагріву (охолодження печі), так і записувати дані в базу даних на основі "Microsoft Exel" файлу. У якості вихідних даних використовуються температура зразка  $T$ , диференціальне значення температури зразка  $\Delta T$ , час в секундах від початку процесу вимірювання  $t$ , сек. Перед початком роботи стенд для вимірювання ДТА необхідно відкалібрувати, як по температурі, так і по вимірюванню термічних ефектів. Калібрування приладу проводилося відповідно до методики, описаній в [86]. Калібрування установки по температурі проводилося за допомогою

фіксації термічних ефектів, які відповідають плавленню реперних речовин з відповідною температурою плавлення. Калібрування було проведено для зони температур (776-1124 °С), в якій проводилися вимірювання. В якості реперних речовин для калібрування дериватографа по температурі (табл. 2.1) застосовувалися КСl, LiF, ВаСl, РЬМоО<sub>4</sub>. З них LiF та ВаСl застосовувалися для калібрування дериватографа по визначенню величини термoeфекту [86, 89].

Таблиця 2.1- Речовини, які були використані для калібрування дериватографа

Речовина	Температура плавлення Тпл, °С	Теплота плавлення, Н, кДж/г
BaCl <sub>2</sub>	922	82,42
KCl	776	-
LiF	848	27,07
PbMoO <sub>4</sub>	1064	-
PbWO <sub>4</sub>	1124	-

Для отримання термічних характеристик кристалів була взята частина зразка округлої форми вирізана з центру кристала позиція 3 (рис. 2.1 а). Зразки подрібнювалися в агатовій ступці. Порошки з кристалітами однакового розміру було отримано за допомогою сит з різним розміром комірки. Розміри кристалітів лежали в діапазоні 0,3-0,5 мм. Крім цього метод ДТА було застосовано для контролювання якості вихідної шихти для вирощування кристалів та синтезованих сполук використовуваних для легування досліджуваних монокристалів.

Порошок досліджуваної речовини розміщувався в платиновому тиглі. В іншому платиновому тиглі містилася реперна речовина, яка не має

термoeфектів у всьому діапазоні температур проведення вимірювань (300-1300 °C). У якості реперної речовини застосовувалися кристали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , подрібнені в агатовій ступці до стану порошку з розміром зерен східним з розмірами зерен зразка. Маса досліджуваного зразка дорівнювала масі реперної речовини і становила 648 мг. Зважування зразків проводилося на аналітичних вагах АДВ-200М 2<sup>го</sup> класу точності. Всі експерименти проводилися при одній і тій же швидкості підйому і зниження температури, яка дорівнювала відповідно 9,9 °C/хв і 7,74 °C/хв. Всі експерименти проводилися в повітряній атмосфері. Аналізуючи отримані дані, визначалися температура плавлення, енергія активації та величина термoeфекту.

## **2.6 Апаратура і методика визначення концентрації активатора в кристалах**

Вміст Nd в монокристалах (або закристалізованих розплавах)  $\text{PbMoO}_4\text{:Nd}$  і  $\text{PbWO}_4\text{:Nd}$  визначався методом атомно-емісійного спектрального аналізу при отриманні спектрів в дузі плазми і реєстрації розкладеного в спектр випромінювання дифракційним спектрографом типу ДФС-8 (дифракційна решітка 600 штр / мм).

Вміст Nd визначався за градуювальними графіками функціональної залежності інтенсивності спектральних ліній і змісту елемента в штучно виготовлених (еталонних) зразках. Як джерело збудження спектрів використовувався індуктивний високочастотний розряд в аргоні.

## 2.7 Визначення мікротвердості за методом Віккерса

Для визначення мікротвердості за методом Віккерса використовувався мікротвердомір “ПМТ-3”. Суть вимірювання мікротвердості полягає в вимірюванні діагоналі відбитка квадратної форми (рис.2.7), яка отримується шляхом вдавнення в поверхню кристала стандартної алмазної пірамідки за допомогою стандартних навантажень. Мікротвердість по Віккерсу визначається за формулою:

$$H_V = \frac{1854 P}{d^2} \text{ кг/мм}^2, \quad (2.19)$$

де: P- стандартне навантаження в грамах використане при отриманні відбитка, d- діагональ відбитка в мікронах.

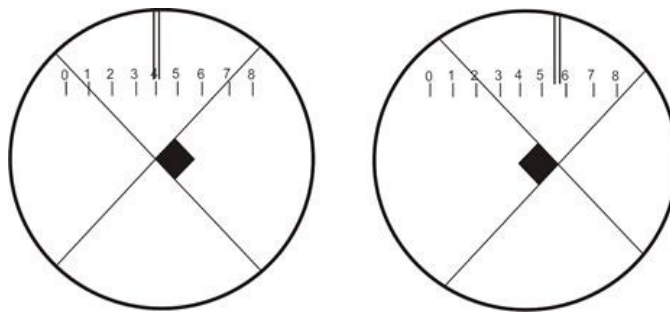


Рисунок 2.7- Вигляд відбитків алмазної призми в окулярі мікротвердоміра “ПМТ-3”.

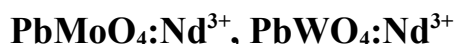
Для вимірів використовувалися зразки, які до цього були використані для вимірювання кута аномальної двовісності  $2V$ . Мікротвердість визначалася за даними отриманими з 10-ти різних точок на кристалі (площина (001)). Результат вимірювань визначався за формулою:

$$H_V = \frac{1854 P}{10} \sum_{i=1..10} \frac{1}{d_i^2} \text{ кг/мм}^2. \quad (2.20)$$



## РОЗДІЛ 3

### ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ



#### 3.1 Модернізація ростового устаткування

Технології вирощування складних оксидних кристалів потребують дотримання стабільних ростових параметрів впродовж всього циклу вирощування кристала. Це досягається шляхом використання автоматизованих ростових установок з прецизійним контролем ростових параметрів.

Одним з факторів, що впливають на формування дефектів (блочність, інофазні включення, відхилення від циліндричної морфології) та формування механічних напружень у кристалі в процесі росту, є неоптимально налаштована система автоматичного керування ростової установки [51, 90, 91, 92]. Велика кількість дефектів разом із високими рівнями механічних напружень негативно впливають на якість отриманого кристалу.

Відносно ростового обладнання, яке використовувалось в цій роботі і є стандартним для промисловості України, суттєвим є встановлення оптимальних коефіцієнтів пропорційно інтегрально диференційного (ПІД) регулятора. Неточний підбір коефіцієнтів регулювання призводить до втрати стійкості системи автоматичного керування. В цьому випадку існує декілька можливостей подальшого розвитку ростового процесу: неконтрольоване розрощування з подальшим вморожуванням в розплав, відрив кристала, робота системи на межі стійкості, яка супроводжується виникненням автоколивального режиму з нестабільними переходами в процесі росту від перегріву до переохолодження розплаву. Це призводить до появи перетяжок на

кристалі, що в свою чергу є причиною виникнення механічних напружень і може привести до подальшого руйнування кристала.

Ці проблеми спостерігалися для інших оксидних високотемпературних кристалів, в тому числі для монокристалів вольфраматів і молібдатів свинцю вирощених на обладнанні, яке застосовувалось у цій роботі (рис. 3.1).

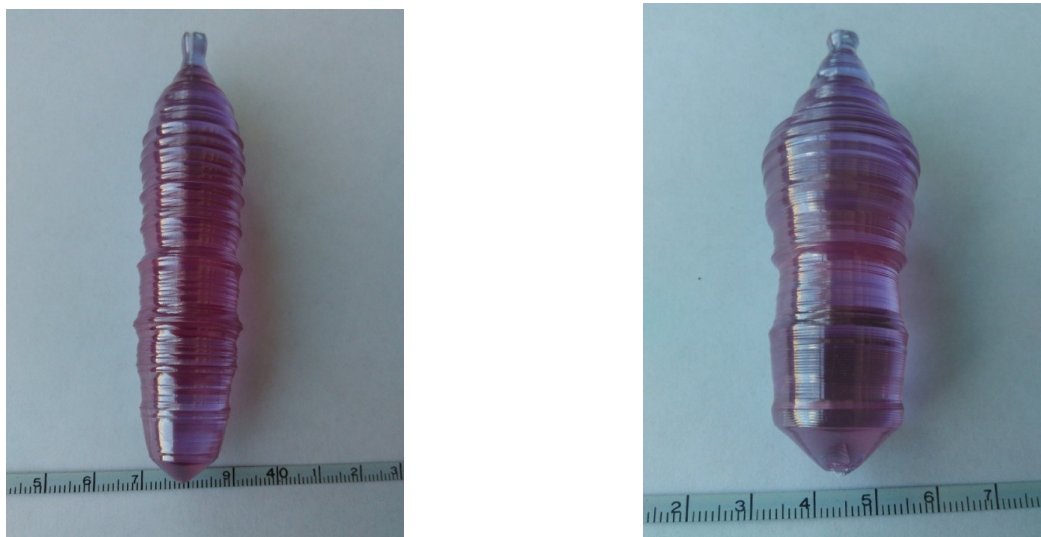


Рисунок 3.1- Перетяжки на кристалах, утворені внаслідок нестабільної роботи системи керування автоматичним вирощуванням кристалів.

Наявність перетяжок на кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  приводить до зростання втрат об'єму кристала в процесі обробки, значно скорочується обсяг готових виробів, збільшується час на обробку, значно ускладнюються або повністю виключаються процеси автоматизованої обробки кристалів. З точки зору приведених у даній роботі експериментів потрібно отримувати кристали в максимально однакових умовах з мінімальним рівнем внутрішніх механічних напружень. Під мінімальним рівнем механічних напружень розуміється такий рівень, при якому отримані кристали здатні витримувати процедури механічної обробки. Виходячи з цього, перед вирощуванням експериментальних зразків

особлива увага приділялась підбору коефіцієнтів ПД регуляторів ростової установки.

Експериментальні роботи по вирощуванню номінально чистих та активованих іонами неодиму кристалів  $PbWO_4$  і  $PbMoO_4$  виконано на установках з частотним нагрівом "Кристал 3М" і "Аналог" (рис. 3.2 а і б відповідно). Ці установки обладнані електронною системою керування напруги на індукторі, системою автоматичного зважування вирощуваного кристала, високоточною системою підтримки заданих параметрів вирощування. Система управління установки «Аналог» створена на новій електронній і комп'ютерній базі. На установці «Кристал 3М» використовується стандартний ПК «Електроніка». Способи контролю та управління ростом кристалів детально описані в роботі [93].



а)



б)

Рисунок 3.2- Установки для вирощування високотемпературних монокристалів:  
а) "Кристал 3М", б) "Аналог"

Як видно зі схеми (рисунок 3.3), рост кристала відбувається на прикріплену до штоку затравку, яка витягується з заданою постійною швидкістю за допомогою шагового двигуна (ШД).



У процесі вирощування швидкість витягування залишається незмінним параметром, який в цьому випадку не регулюється. Швидкість витягування підтримується за допомогою модуля таймерів МТ- вихід 2 (рис. 3.3), який генерує меандр з високою стабільністю частоти. Частота генерації задається керувальною програмою. Сам шток за допомогою червячного механізму підключено до блока керування шагового двигуна (БКШД).

Обертання кристала здійснюється за допомогою електричного двигуна (ЕД). Постійна швидкість обертання кристала забезпечується двома способами. З другого боку блок керування обертанням (БКО) забезпечує зворотне з'єднання з ЕД по струму двигуна. Цей зв'язок захищає двигун від різких змін швидкості обертання, які можуть бути пов'язані зі змінами напруги в електричній мережі. З іншого боку існує зворотний зв'язок, що стабілізує поступову зміну швидкості обертання ( $V_{об}$ ).

Ця операція здійснюється за рахунок вимірювання швидкості обертання за допомогою датчика обертання ( $D_{об}$ ).  $D_{об}$  генерує меандр з частотою, що залежить від  $V_{об}$ . Далі сигнал з  $D_{об}$  потрапляє на модуль таймерів, який у цьому випадку працює в режимі лічильника імпульсів. В програмі кількість імпульсів перераховується в  $V_{об}$ . Виходячи з програми, пропорційний інтегрально-диференціальний (ПІД) регулятор розраховує величину керувальної напруги  $V_k$  (3.1), що виставляється за допомогою цифро-аналогового перетворювача (ЦАП). Керувальна напруга встановлює на БКО задану швидкість обертання ЕД.

$$U_{обк}(t) = k_i \int_t V_{об}(t) + k_d \frac{dV_{об}(t)}{dt} + k_n V_{об}(t) , \quad (3.1)$$

де:  $U_{обк}(t)$ - керуюча напруга;  $V_{об}(t)$ - поточна швидкість обертання двигуна;  $k_i$ - інтегральний коефіцієнт;  $k_d$ - диференціальний коефіцієнт;  $k_n$ - пропорційний коефіцієнт.

Підбір коефіцієнтів пропорційності в значній мірі залежить від швидкості обертання кристала. Швидкості обертання штока для вирощування різних кристалів значно різняться і можуть варіюватися в межах 1-60 об/хв.

Правильний підбір та встановлення відповідних коефіцієнтів дозволяє досягти високої стабілізації швидкості обертання з помилкою  $\leq 0,1$  об/хв, що в значній мірі впливає на якість вирощуваних кристалів.

Відомо, що для кристалів вольфрамата та молібдата свинцю оптимальна конвекція в тиглі забезпечується при швидкості обертання 15-30 об/хв [94, 95].

В рамках роботи було проведено ряд експериментів по встановленню оптимальних коефіцієнтів ПД регулятора блока обертання. Встановлено, що найбільш оптимальний режим керування швидкістю обертання кристала досягається при таких коефіцієнтах:  $k_i = 0,1$ ;  $k_d = 0,01$ ;  $k_p = 0,5$ .

Для керування діаметром кристала в установках "Аналог" і "Кристалл-3М" застосовується система керування з використанням вагових методів контролю. Вихідними даними для програми керування в цьому випадку є маса кристала, що вимірюється за допомогою спеціально розробленого датчика ваги ДВ струнного типу. Сигналом, що генерується датчиком ваги, є частотно-імпульсний модульований сигнал. Частота імпульсів  $f_{imp}$  залежить від маси кристала  $m$ :

$$f_{imp} = F(m) , \quad (3.2)$$

де:  $f_{imp}$ - частота імпульсно-частотного сигналу;  $m$ - маса кристала.

За допомогою МТ вимірюється частота сигналу. В програмі, виходячи з отриманих даних, здійснюється перерахунок числового значення у вагу кристала. На основі цих даних програма розраховує діаметр кристала. Далі розраховується різниця між заданим ( $D_{зад}$ ) та розрахованим ( $D_{кр}$ ) діаметрами:

$$\Delta D = D_{кр} - D_{зад} \quad (3.3)$$

Виходячи з параметра  $\Delta D$  по ПІД закону розраховується керувальний вплив (3.4).

$$U_{\Delta k}(t) = k_i \int_t \Delta D(t) + k_d \frac{d \Delta D(t)}{dt} + k_n \Delta D(t) \quad (3.4)$$

де:  $U_{\Delta k}(t)$  - керуюча напруга;  $\Delta D(t)$  - різниця між заданим та розрахованим діаметрами;  $k_i$  - інтегральний коефіцієнт;  $k_d$  - диференціальний коефіцієнт;  $k_n$  - пропорційний коефіцієнт.

Сигнал керування  $U_{\Delta k}(t)$  подається до генератора, котрий в залежності від його величини керує потужністю індуктора. Як і у випадку з обертанням, коефіцієнти ПІД регулятора мають вирішальний вплив на вирощування якісних кристалів тому в рамках роботи було проведено ряд експериментів по підборі коефіцієнтів ПІД регулятора для регулювання діаметром кристалу.

В процесі підбору було виявлено проблему, пов'язану з великими затратами робочого часу на підбір коефіцієнтів ПІД регулятора. Було встановлено, що причиною великих затрат часу є низька інформативність ростових установок.

В даному випадку під інформативністю треба розуміти складність отримання та підготовки інформації для подальшого оброблення за допомогою ЕОМ. Зі зростанням складності отримання даних (треба занести дані до ЕОМ з паперової стрічки самописця) та зменшенням актуальності (дані можна отримати тільки наприкінці процесу вирощування) інформативність зменшується.

Так, наприклад, інформативність установки «Кристал-3М» дуже низька. Вся інформація виводиться на екрані електронно-променевої трубки або на стрічці самописця і не може бути проаналізована за допомогою ЕОМ без прикладання додаткових мір. Інформативність ростової установки «Аналог» більше, ніж у «Кристал-3М», але є проблема з актуальністю наданої інформації,

яка може бути отримана тільки в кінці технологічного процесу. Це не дозволяє скоротити час встановлення і оптимізувати коефіцієнти автоматичного регулювання, ефективно коригувати їх під час ростового процесу.

Для скорочення часу встановлення та оптимізації коефіцієнтів автоматичного керування було необхідно збільшити інформативність ростової установки. Тому однією з технічних проблем вирішених в рамках даної роботи було покращення інформативності ростових установок “Кристал 3М” і “Аналог” [6].

Для вирішення проблеми було запропоновано модернізацію датчика ваги вирощуваного кристала, яка є спільною для ростових установок «Кристал-3М і Аналог». Було встановлено, що недосконалість датчика ваги пов'язана з кабельним з'єднанням датчика з ЕОМ ростової установки, а також частотно-імпульсним способом передачі сигналу до ЕОМ. Така схема зв'язку виключає використання датчиків кількома споживачами, що є доцільним при коригуванні процесу автоматичного вирощування кристалів. Також обмежені можливості дистанційного контролю за процесом росту, що в значній мірі погіршує ергономічність ростової установки. Підключення датчика ваги за допомогою дротового з'єднання призведе до ускладнення конструкції датчика, що пов'язано із забезпеченням можливості обертання датчика ваги (потрібна для вирощування кристалів методом Чохральського). В попередній схемі отримання ваги кристалу, для збільшення точності роботи датчика необхідно було застосовувати екранований кабель та додатковий модуль в ЕОМ, призначений для перетворення частотно-імпульсного сигналу у значення ваги. Крім того, треба відзначити можливість спотворення сигналу виробничими перешкодами.

Для вирішення всіх вищезгаданих проблем було запропоновано змінити спосіб передачі ваги на ЕОМ [6]. В нашому патенті запропоновано провести заміну частотно-імпульсного способу передачі даних на передачу даних по радіоканалу, при цьому значення ваги запропоновано вираховувати



безпосередньо в самому датчику ваги кристала.

Для модернізації датчика ваги вирощуваного кристала була запропонована наступна функціональна схема (рис. 3.4). Підрахунок імпульсів виконується за допомогою лічильника ( $\Sigma$ ) і таймера ( $\tau$ ) мікроконтролера.

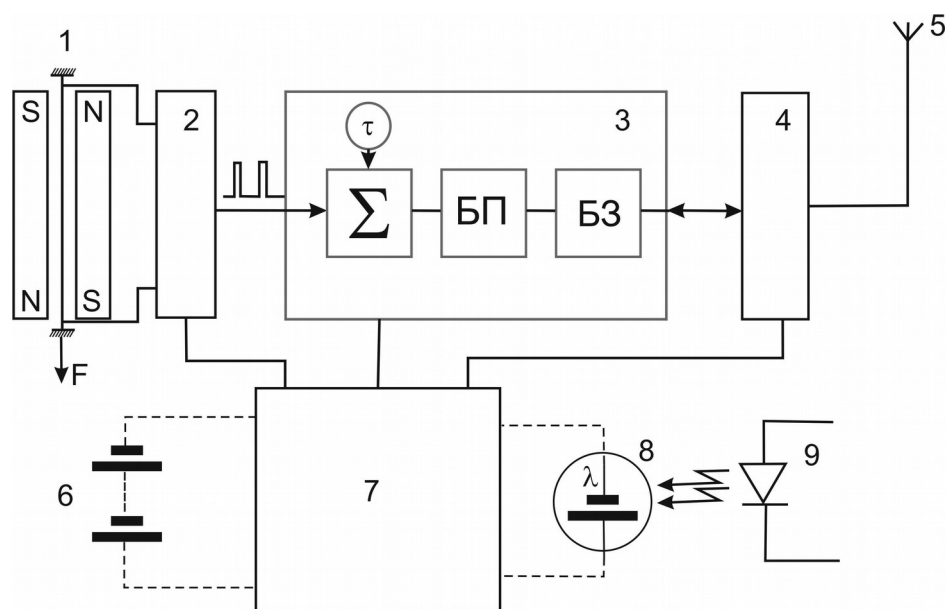


Рисунок 3.4- Функціональна схема модернізованого датчика ваги: 1- струна датчика ваги; 2- електронна схема генератора датчика ваги; 3- мікроконтролер; 4- радіомодуль; 5- антена зв'язку; 6- акумуляторна батарея; 7- стабілізатор напруги; 8- сонячний елемент; 9- світлодіодний елемент підсвітки;  $\Sigma$ - лічильник;  $\tau$ - таймер.

Кількість імпульсів перетворюється за допомогою мікроконтролера в числове значення ваги, яке за допомогою блоку зв'язку мікроконтролера передається на радіомодуль (4) і далі на антену зв'язку (5). Живлення датчика ваги відбувається завдяки блоку стабілізації напруги (7), який отримує необхідну енергію або від акумуляторної батареї (6), або від сонячного елемента (8), розташованого на поверхні датчика ваги. При необхідності сонячний елемент може бути підсвічений за допомогою світлодіода.

Використання такого способу передачі ваги вирішує задачу значного

підвищення інформативності ростової установки за рахунок можливості отримання інформації безпосередньо кількома споживачами у цифровому форматі, які можуть бути рознесеними в просторі на значну відстань від датчика. Крім того, застосування такої схеми передачі захищає сигнал датчика ваги від виробничих перешкод за рахунок його кодування, що підвищує точність датчика в цілому. Слід зазначити, що застосування такої схеми передачі сигналу ваги надає нові властивості датчику ваги.

Застосування радіо-модуля дозволяє забезпечити персонал мобільними засобами контролю ростового процесу, що дає можливість, управляти процесом вирощування кристалів з любого місця перебування. Таким чином збільшується ефективність використання робочого часу.

У процесі проведених ростових експериментів з використанням модернізованої ростової установки підібрані оптимальні значення коефіцієнтів ПД регулятора діаметра кристала. Експерименти по вирощуванню кристалів підтвердили високу ефективність застосованого способу передачі сигналу ваги кристала. Значення коефіцієнтів ПД регулятора діаметра кристала для вирощування монокристалів  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  склали  $k_i = 0.2$ ;  $k_d = 0.03$ ;  $k_n = 0.03$ . Для  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$   $k_n = 0.35$ ;  $k_d = 0.05$ ;  $k_n = 0.05$ . Використання цих коефіцієнтів регулювання дозволило вирощувати кристали  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$  циліндричної морфології і заданого діаметра. Вирощені кристали не містили перетяжок та інофазних включень. Це дозволило збільшити вихід якісних кристалів з 50 до 80%. Завдяки описаному підходу вдалося виростити для досліджень чисті і активовані неодимом кристали  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$  циліндричної морфології із заданим діаметром і з них виготовити зразки для досліджень.

### **3.2 Синтез шихти для вирощування чистих і активованих кристалів**

Для активації Nd кристалів  $\text{PbMoO}_4$  були обрані наступні сполуки:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ . Сполука  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  має дві модифікації,

низькотемпературна модифікація ізоструктурна  $\text{PbMoO}_4$ . Сполука  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  також ізоструктурна  $\text{PbMoO}_4$ . Сполуки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{NdNbO}_4$  не ізоструктурні  $\text{PbMoO}_4$ . Дані про фазові співвідношення в цих системах невідомі. Активація кристалів  $\text{PbMoO}_4$  проводилася як з використанням зарядокомпенсуючих іонів  $\text{Nb}^{5+}$  ( $\text{NdNbO}_4$ ) і  $\text{Na}^+$  ( $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ), так і без них-  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Для активації кристалів  $\text{PbWO}_4$  була вибрана сполука  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ , яка є ізоструктурною  $\text{PbWO}_4$  і утворює з ним безперервний ряд твердих розчинів.

Для синтезу шихти  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$  та сполук для активації були використані такі вихідні компоненти -  $\text{PbO}$  (ОС.Ч),  $\text{WO}_3$  (ЧДА),  $\text{MoO}_3$  (ЧДА),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (ОС.Ч),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ОС.Ч),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ОС.Ч). На початкових етапах технологічного циклу виготовлення шихти проводилася підготовка вихідних компонентів, яка полягала в прожарюванні вихідних компонентів згідно режимам, зазначеним у таблиці 3.1. Операція проводиться для видалення домішок органічних сполук і дегідратації.

Таблиця 3.1- Параметри прожарювання вихідних компонентів.

Сполука	Час прокалювання, г	Температура прокалювання, °С	Атмосфера
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	5	1000	Повітря
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	5	1000	
$\text{PbO}$	5	200	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	5	200	
$\text{WO}_3$	5	200	
$\text{MoO}_3$	5	200	

### 3.2.1 Твердофазний синтез сполук

Синтез  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$  протікає відповідно реакціям 3.5 і 3.6.



Оксиди  $\text{PbO}$  (червона модифікація) і  $\text{WO}_3$ , або  $\text{MoO}_3$  використовувалися у стехіометричному співвідношенні. Компоненти шихти ретельно перемішувалися в барабані з органічного скла протягом 24 годин. Для більш ретельної гомогенізації в барабан завантажувалися агатові кульки. Після перемішування суміш оксидів  $\text{PbO-WO}_3$  ( $\text{MoO}_3$ ) завантажувалася в платиновий тигель. Термообробку сумішей проводили в безградієнтній печі з омичним нагрівом.

Синтез  $\text{PbWO}_4$  і  $\text{PbMoO}_4$  проводився при температурах  $700^\circ\text{C}$  і  $650^\circ\text{C}$ , відповідно, протягом 10 годин. Швидкість нагрівання та охолодження -  $50^\circ\text{C}/\text{год}$ . Температурні умови синтезу були визначені на підставі досліджень залежності кількості  $\text{WO}_3$  ( $\text{MoO}_3$ ), яка вступила в реакцію, від температури (рис. 3.5).

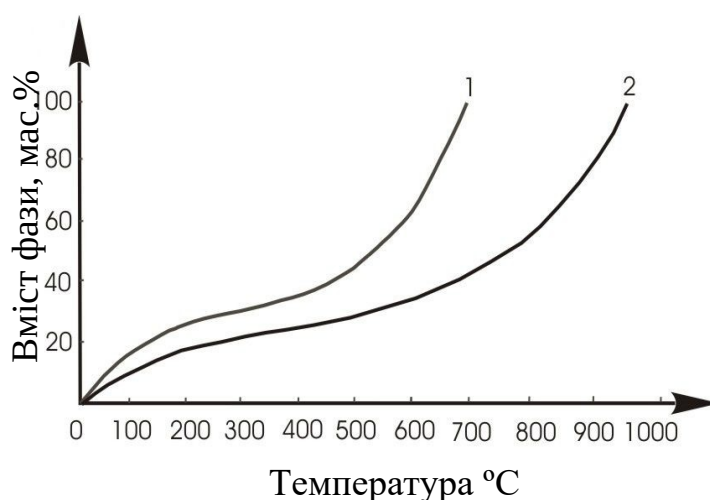


Рисунок 3.5 - Криві температурної залежності кількості  $\text{MoO}_3$  (1) та  $\text{WO}_3$  (2), які вступили в реакцію.

Синтез сполук для активації здійснювався за аналогічною методикою відповідно до реакцій 3.7-3.10.



Температурно-часові режими твердофазного синтезу молібдата і вольфрамата свинцю та сполук для їх активації приведені в таблиці 3.2. Згідно з даними рентгенофазового аналізу мінімальний вміст кінцевого продукту, отриманого в описаних умовах, був не нижче 95 мас. %.

Таблиця 3.2 - Температурно-часові режими твердофазного синтезу  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$  і сполук неодиму

Сполука	Температура, °C	Час, г	Вміст фази, мас. %
$\text{PbMoO}_4$	900	10	98
$\text{PbWO}_4$	950	10	97
$\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$	900	10	96
$\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$	650	10	96
$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	800	10	95
$\text{NdNbO}_4$	1100	10	96

Шихта для вирощування та активування кристалів була отримана шляхом ретельного перемішування сполук неодиму з  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$ . У випадку з  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  кількість активатора складала 1 мас. % неодиму в шихті. Таким чином в шихті для вирощування кристалів  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{PbMoO}_4:\text{NdNbO}_4$  співвідношення  $\text{PbO}/\text{MoO}_3$  відповідало стехіометричному, в шихті  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  і  $\text{PbMoO}_4:\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  був присутній надлишок  $\text{MoO}_3$ . Шихта для вирощування кристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  містила надлишок  $\text{WO}_3$ .

### 3.2.3 Перевірка вихідних сумішей методом ДТА

Вихідні суміші сполук перевірялися за допомогою ДТА. Для сполуки  $\text{PbMoO}_4$  характерна наявність одного ендотермічного і одного екзотермічного піку (рис.3.6). Ендотермічний ефект для  $\text{PbMoO}_4$  спостерігається при температурі  $1060\text{ }^\circ\text{C}$  і відповідає температурі плавлення цієї сполуки.

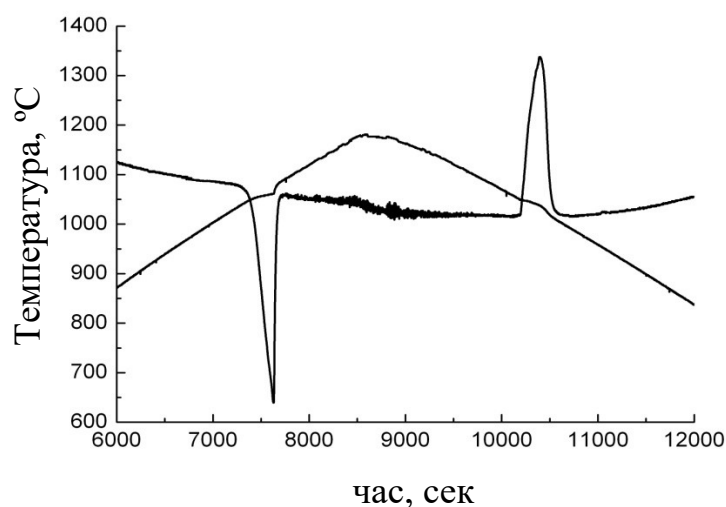


Рисунок 3.6 - Крива ДТА сполуки  $\text{PbMoO}_4$ .

Для сполуки  $\text{PbWO}_4$  спостерігали ендо- та екзотермічний ефекти, які обумовлені процесами плавлення та кристалізації при відповідних температурах (рис.3.7).

Криві ДТА, отримані, як в процесі нагрівання, так і процесі охолодження, характеризуються наявністю відповідної кількості ендотермічних і екзотермічних ефектів. Форми піків на кривих ДТА і температури при яких вони спостерігаються відповідають літературним даним [96]. Таким чином, результати ДТА збігаються з даними РФА і підтверджують, що в зазначених умовах була отримана монофазна шихта  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$  стехіометричного складу.

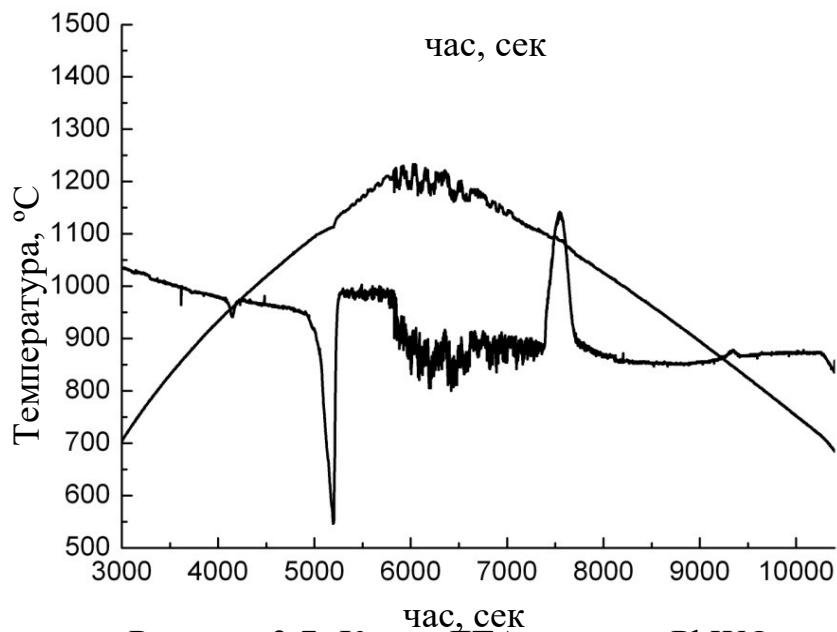


Рисунок 3.7- Крива ДТА сполуки  $\text{PbWO}_4$ .

Методом ДТА були досліджені суміші  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{PbMoO}_4:\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ . На рис. 3.8-3.10 приведені криві ДТА, отримані для цих сумішей. Як можна бачити, криві ДТА не містять піків екзотермічних і ендотермічних реакцій, крім піків, які спостерігалися у випадку з  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$ . Такі криві ДТА характерні для сполук, які плавляться конгруентно і не мають поліморфних переходів. Слід зазначити, що сполуки неодиму, які були додані до шихти, слабо змінили температуру плавлення і не змінили характер плавлення та кристалізації вихідної сполуки.

Подібні криві ДТА також спостерігалися для сумішей  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  і  $\text{PbMoO}_4:\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ .

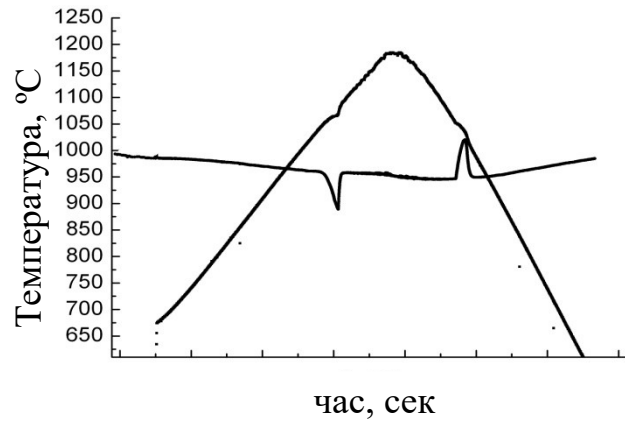


Рисунок 3.8- Крива ДТА суміші  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2\text{O}_3$

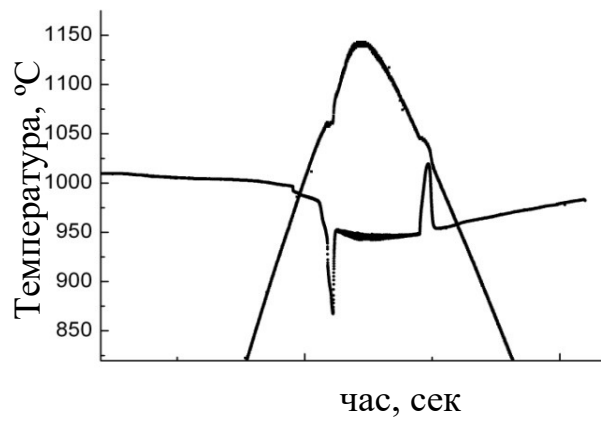


Рисунок 3.9- Крива ДТА суміші  $\text{PbMoO}_4:\text{NdNbO}_4$

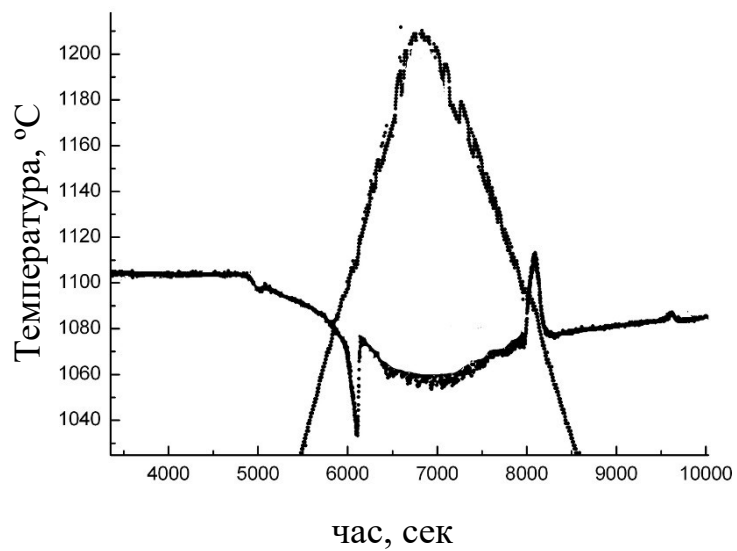


Рисунок 3.10- Крива ДТА суміші  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$



Таким чином, отримані суміші можуть бути використані для вирощування монокристалів методом Чохральського.

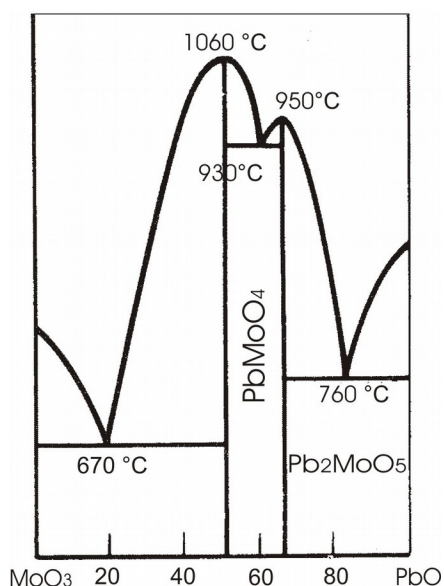
Можна стверджувати, що з вихідних компонентів в описаних умовах отримана монофазна шихта для вирощування чистих і активованих неодимом кристалів  $\text{PbWO}_4$  і  $\text{PbMoO}_4$ . Встановлено, що вибрані для активації сполуки ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ ) в зазначеному інтервалі концентрацій істотно не впливають на температуру плавлення, кристалізацію і характер плавлення. Показано, що ці сполуки не приводять до утворення поліморфних переходів при кристалізації зазначених складів сумішей.

### 3.3 Вирощування кристалів

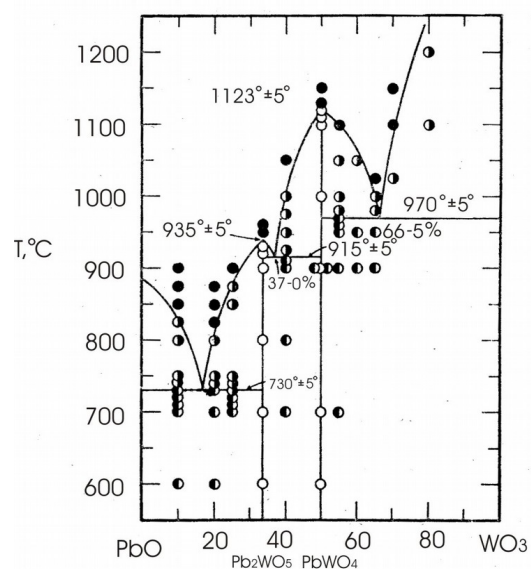
Основною проблемою при отриманні якісних монокристалів молібдату свинцю є порушення стехіометрії внаслідок більш високої пружності пару  $\text{MoO}_3$  порівняно з  $\text{PbO}$  ( $P_{\text{MoO}_3} \gg P_{\text{PbO}}$  в інтервалі температур 500-1000 °C) [97]. Аналогічна проблема існує і при вирощуванні монокристалів  $\text{PbWO}_4$ .

Виходячи з фазової діаграми системи  $\text{PbO}-\text{WO}_3$  [98] (рис. 3.11 а), очевидно, що в разі зменшення концентрації  $\text{WO}_3$  (в наслідок випаровування) система  $\text{PbO}-\text{WO}_3$  потрапляє в область існування іншої фази —  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ . Така ж ситуація спостерігається і у випадку з  $\text{PbO}-\text{MoO}_3$  (рис. 3.11 б).

Ці обставини необхідно враховувати при виборі концентраційних інтервалів складів шихти для вирощування кристалів. В цій системі в процесі росту активне випаровування молібдену призводить до зміщення концентрації  $\text{MoO}_3$  в область існування  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ . Для запобігання суттєвого порушення стехіометрії в процесі росту кристалів  $\text{PbWO}_4$  і  $\text{PbMoO}_4$  можна застосувати наступні прийоми: підібрати конструкцію кристалізаційного вузла таким чином, щоб мінімізувати перегрів розплаву; додати надлишок компонента сполуки, який інтенсивно випаровується. Високі температурні градієнти і пов'язане з цим прискорене конвекційне перемішування розплаву, його перегрів, сприяють



а)



б)

Рисунок 3.11- Діаграми стану систем PbO-MoO<sub>3</sub> (а) та PbO-WO<sub>3</sub> (б)

збільшенню випаровування. Це призводить до розстехіометрії розплаву в процесі росту, що в свою чергу може привести до неоднорідності кристала по довжині. Крім цього, великі радіальні і аксіальні градієнти можуть сприяти утворенню блоків в кристалі.

Виходячи з необхідності забезпечити задані температурні умови для росту кристалів, було сконструйовано відповідні кристалізаційні вузли (рис. 3.12) для вирощування кристалів PbMoO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> і PbWO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>, які забезпечували необхідні градієнти температур уздовж напрямку росту кристала.

Застосування таких кристалізаційних вузлів забезпечує температурний градієнт  $\frac{\partial T}{\partial z}$  на границі розділу фаз не більше, ніж 70 °C/см, і плавну зміну температури по всій висоті кристалізаційного вузла.

В основі кристалізаційного вузла встановлюється алундовий тепловий екран (б). Цей екран встановлюється як для запобігання розігріву металевого столу ростової установки, на який встановлюється кристалізаційний вузол (на малюнку не показаний), так і для запобігання втрати тепла в зоні вирощування

внаслідок процесів дифузійного і конвекційного теплопереносу. Зовнішня частина кристалізаційного вузла формується з товстостінної алундової труби (2), яка виконує функцію теплового екрану. Для більш ефективної термоізоляції зона росту доповнюється алундовою трубою (3). Платиновий тигель з шихтою (8) встановлюється на спеціальній підставці, виготовленій з алундового кільця (7). Цим забезпечується максимально однорідний тепловідвід від стінок тигля, що сприяє рівномірному нагріву всіх поверхонь платинового тигля електромагнітним полем.

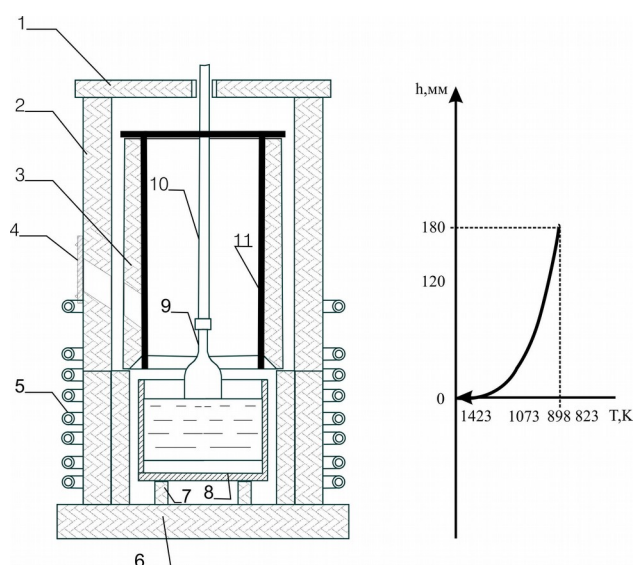


Рисунок 3.12- Схема кристалізаційного вузла для вирощування кристалів  $\text{PbMoO}_4$ : 1-3 - керамічні алундові екрани; 4-сапфірове вікно; 5- індуктор; 6- алундова термоізолююча основа; 7-алундове кільце; 8- платиновий тигель з шихтою; 9-кристал; 10-шток; 11- платиновий екран у вигляді стаканчика.

Для спостереження за процесом росту кристалу в кристалізаційному вузлі передбачено отвір, який закривається кварцевим склом (4) для запобігання створенню паразитних теплових потоків в зоні росту. Використання теплових платинових екранів (11) у вигляді стаканчика дозволяє варіювати температурний градієнт у зоні росту вирощуваних кристалів. Графік розподілу температури приведено поряд зі схемою кристалізаційного вузла.

В ході ростових експериментів було встановлено, що більш сприятливі теплові умови для вирощування кристалів  $\text{PbMoO}_4$  створюються завдяки використанню платиного і керамічних екранів. Використання таких кристалізаційних вузлів дозволило успішно вирощувати монокристали  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  довжиною до 220 мм і діаметром до 30 мм. Вихід кристалів склав до 80%.

При вирощуванні серій монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в різних теплових умовах характерним являються випадки втрат стабільності фронту кристалізації, що приводить до сильного відхилення форми кристала від циліндричної форми булі (рис. 3.13). В кристалах спостерігаються включення розплаву і сильні термонапруження. Позбавитись нестабільності фронту кристалізації можна оптимізацією конструкції кристалізаційного вузла, або зміною теплових властивостей кристалів шляхом легування.



Рисунок 3.13- Кристал  $\text{PbWO}_4$  вирощений при аксіальному температурному градієнті  $\frac{\partial T}{\partial z} \sim 15-25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ .

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  $\frac{\partial T}{\partial z} \sim 15-25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$  морфологія кристалів не була циліндричною.

Такий випадок було проаналізовано з урахуванням теплофізичних параметрів наших кристалів. Відомо, що швидкість росту кристалу  $V$  у напрямку  $z$  пропорційна тепловому потоку у цьому напрямку (3.11). Для тетрагональних кристалів  $PbWO_4$  і  $PbMoO_4$  з просторовою групою  $I4_1/a$ , коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$  є тензором другого порядку і може бути записаний у вигляді (3.12).

$$V_z = \lambda \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (3.11)$$

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & 0 \\ -\lambda_{21} & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33} \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Компоненти тензора  $\lambda$  можуть суттєво відрізнитись. В умовах малих осьових температурних градієнтів це може призводити до зрівняння швидкостей росту уздовж осьового та радіального напрямків. Наслідком є спіральна морфологія та сильні термо-механічні напруження. Варіюванням умовами вирощування кристалів були встановлені оптимальні температурні градієнти в зоні росту  $\frac{\partial T}{\partial z} = 50-70$  °C/см і співвідношення  $D_{кр}/D_T = 0,4$ .

Для вирощування кристалів  $PbMoO_4$  і  $PbWO_4:Nd^{3+}$  застосовувалася повітряна атмосфера. Швидкість росту становила 3-7 мм/год. Швидкість обертання вирощуваних кристалів складала 15-30 об/хв. Відпал кристалів відбувався у повітряній атмосфері. Температура відпалу складала 850-900 °C для кристалів  $PbMoO_4:Nd^{3+}$  та 900-950 °C для кристалів  $PbWO_4:Nd^{3+}$ . Підбір оптимальних умов вирощування і післяростової термообробки дозволив отримати монокристали  $PbWO_4:Nd^{3+}$ ,  $PbMoO_4:Nd^{3+}$  циліндричної форми, що не містять домішкових фаз і макродефектів (тріщини, включення газових бульбашок) (рисунок 3.14).

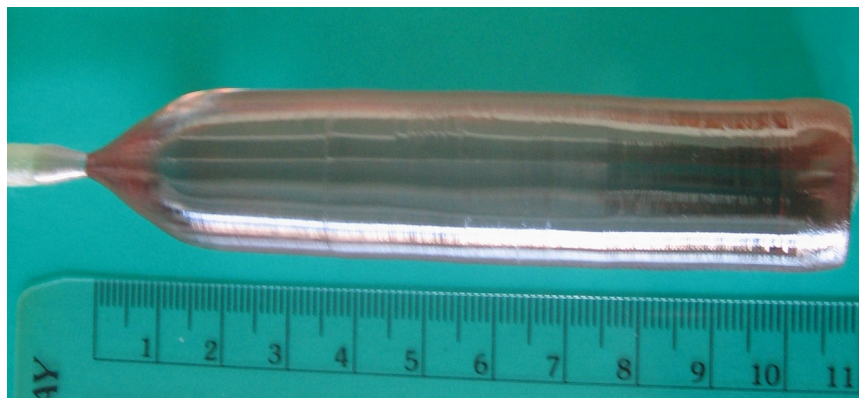


Рисунок 3.14- Кристал РМО:Nd вирощений в оптимальних умовах.

Для вирощених кристалів були встановлені залежності коефіцієнта сегрегації від концентрації Nd в розплавах  $\text{PbWO}_4$  і  $\text{PbMoO}_4$ . Встановлено, що при введенні неодиму в кількості  $\sim 0,4$  ат.% коефіцієнт сегрегації складає  $\sim 1$ . Однак, в разі коли Nd вводився у вигляді оксиду, коефіцієнт сегрегації падає до 0,9. Також встановлено, що при подальшому збільшенні концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в розплаві (активація сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) коефіцієнт сегрегації знижується [99]. Подібна поведінка спостерігається і для кристала  $\text{PbWO}_4$ . Описану поведінку коефіцієнта сегрегації можна пояснити наявністю сполуки  $\text{PbNd}_4(\text{MoO}_4)_7$  в системі  $\text{PbO}-\text{MoO}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3$ , описаної в роботі [94].

### Висновки до розділу 3

1. Проведена модернізація ростових установок “Кристал 3М” і “Аналог” шляхом вдосконалення конструкції датчика ваги вирощуваного кристала. Підвищено точність та зменшено час визначення коефіцієнтів ПД регулятора системи автоматичного керування, встановлено оптимальні коефіцієнти ПД регулятора для вирощування якісних монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ .
2. 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  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$ , які не містили центрів розсіяння, домішок іншої фази, тріщин, та розробити технологію отримання лазерних елементів із монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  для ВКР лазерів.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СКЛАДУ АКТИВАТОРНИХ ДОМІШОК ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ АКТИВАТОРА

При введенні активатора в кристалічну ґратку іони активатора можуть займати різні кристалографічні позиції (вбудовуватись в якості іонів заміщення, локалізуватись в міжвузельних позиціях). При заміщенні іонами активатора (співактиватора) відповідних кристалографічних позицій, із-за різниці в іонних радіусах (між іонами кристалічної матриці та іонами, що заміщують) змінюються параметри елементарної комірки. В цьому розділі приведені дані дослідження 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). Застосування різних сполук неодиму для активації монокристалів  $\text{PbMoO}_4$  може по різному впливати на формування точкових дефектів. Тому для цих кристалів проведено дослідження та встановлено фактичний склад кристалів в залежності від сполуки, за допомогою якої вводився активатор.

Введення активатора за допомогою різних сполук неодиму та різні концентрації неодиму можуть вплинути на механічні властивості монокристалів. У цьому розділі методом Віккерса визначено мікротвердість зразків і її залежність від складу активаторних домішок та концентрації неодиму в кристалі, визначені рівні механічних напружень.

Методами диференційного термічного аналізу визначені тепло-фізичні характеристики: встановлені температура плавлення і питома теплота плавлення монокристалів.



#### 4.1 Параметри елементарної комірки монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ та $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , дослідження мікротвердості

Методами рентгенівської дифракції були визначені параметри елементарної комірки монокристала  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від складу активуючої сполуки (табл. 4.1) [13] і концентрації активатора в кристалі (рис. 4.1).

Таблиця 4.1- Параметри елементарної комірки монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  та мікротвердість  $H_v$  в залежності від складу активуючої сполуки.

	Активууюча сполука				
	1	2	3	4	5
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 <sup>3</sup>	357.844	357,313(5)	357,293(5)	356,563(5)	356,925(5)
$H_v$ , кг/мм <sup>2</sup>	157.0	185.0	194,4	152,2	198,3

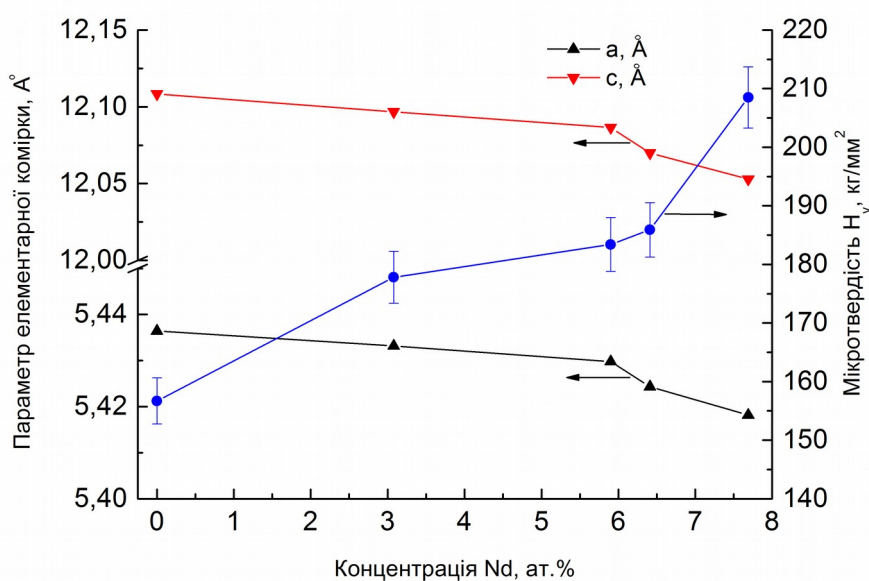


Рисунок 4.1- Концентраційна залежність мікротвердості і параметрів  $a$  і  $c$  елементарної кристалічної комірки монокристала  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ . (активууюча сполука -  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ).

Для монокристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  визначена залежність параметрів елементарної комірки  $a$  і  $c$  від концентрації неодиму в кристалі (табл. 4.2) (неодим було введено в кристал у виді  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ ). Методом Віккерса визначена також мікротвердість (табл.4.2).

Таблиця 4.2- Розміри елементарної комірки кристалічної ґратки  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі [102]

	Активатор; Nd Концентрація в кристалі ат.%, активуюча сполука $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$		
	Номінально чистий	0,48	0,55
$a, \text{Å}$	5,46240(10)	5,44284(2)	5,45244(2)
$c, \text{Å}$	12,04822(3)	12,01619(7)	12,02926(5)
$V, \text{Å}^3$	359.423	355.974(3)	357.619(2)
$H_V, \text{кг/мм}^2$	144,3	192,6	194,75

Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки і мікротвердості досліджені для кристалів  $\text{PbMoO}_4$  активованих сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . В роботі також досліджені зразки монокристалів  $\text{PbMoO}_4$ , активованих різними сполуками неодиму: 1. номінально-чистий; 2.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , концентрація  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі - 1,92 ат.%; 3.  $\text{NdNbO}_4$ , концентрація  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі- 2,05 ат.%; 4.  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , концентрація  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі- 2,05 ат.%; 5.  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ , концентрація  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі- 2,05 ат.%

Встановлено, що при активації Nd ( $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  до 7,7 ат.%, а  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  [100].

Зменшення параметрів елементарної комірки зразків 2 і 4 в порівнянні з номінально чистим монокристалом 1 можна пояснити введенням іонів з меншим іонним радіусом ( $r(\text{Pb}^{2+})(\text{к.ч.} = 8) = 1.29 \text{ Å}$ ;  $r(\text{Nd}^{3+})(\text{к.ч.} = 8) = 1.11 \text{ Å}$  [101]), які заміщають іони Pb в додекаедричній позиції, згідно параметрам елементарної комірки, вміст іонів  $\text{Nd}^{3+}$  для 2 повинен бути більше, ніж в 4 (за

умови відсутності інших точкових дефектів в кристалах, що впливають на параметри елементарної комірки). Цими ж причинами можна пояснити і зменшення параметрів  $a$  і  $c$  елементарної комірки кристалічної ґратки монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в концентраційних залежностях  $a = f(C_{\text{Nd}})$ ,  $c = f(C_{\text{Nd}})$  наведених на рис. 4.1.

Для всіх активованих зразків встановлено зростання мікротвердості відносно номінально чистого зразка. При цьому для кристалів, активованих різними сполуками, що застосовувалися для активації монокристалів, величини мікротвердості виявилися різними (табл. 4.1).

Зафіксовано монотонне зростання на 33% мікротвердості  $H_v$  в разі збільшення концентрації неодиму в монокристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  до 1,17 ат.% (неодим вводився у виді  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) (рис. 4.1).

Були визначені концентраційні залежності параметрів  $a = f(C_{\text{Nd}})$ ,  $b = f(C_{\text{Nd}})$  елементарної комірки і мікротвердості в монокристалах  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  (табл. 4.2).

Як і у випадку з  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , при введенні неодиму в кристал в концентрації до 0,55 ат. % встановлено зменшення об'єму елементарної комірки і зафіксовано збільшення мікротвердості монокристалів по відношенню до номінально чистого зразка.

#### **4.2 Теплофізичні властивості монокристалів $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$**

Дані про температуру плавлення (рис. 4.3 а) і теплоту переходу (рис. 4.3 б) зведені в таблицю (табл. 4.3). Встановлено, що ведення активатора в кристал викликає зміни в його температурі плавлення в більшу сторону (за винятком кристала, активованого сполукою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ) і незначного зменшення теплоти плавлення для кристалів, активованих  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (табл. 4.3). Введення активатора у виді  $\text{NdNbO}_4$  збільшує температуру плавлення і незначно збільшує теплоту плавлення цього кристала. Винятком може бути монокристал  $\text{PbMoO}_4$ , активований сполукою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ , який показав

суттєві відхилення у теплоті плавлення і має найнижчу температуру плавлення.

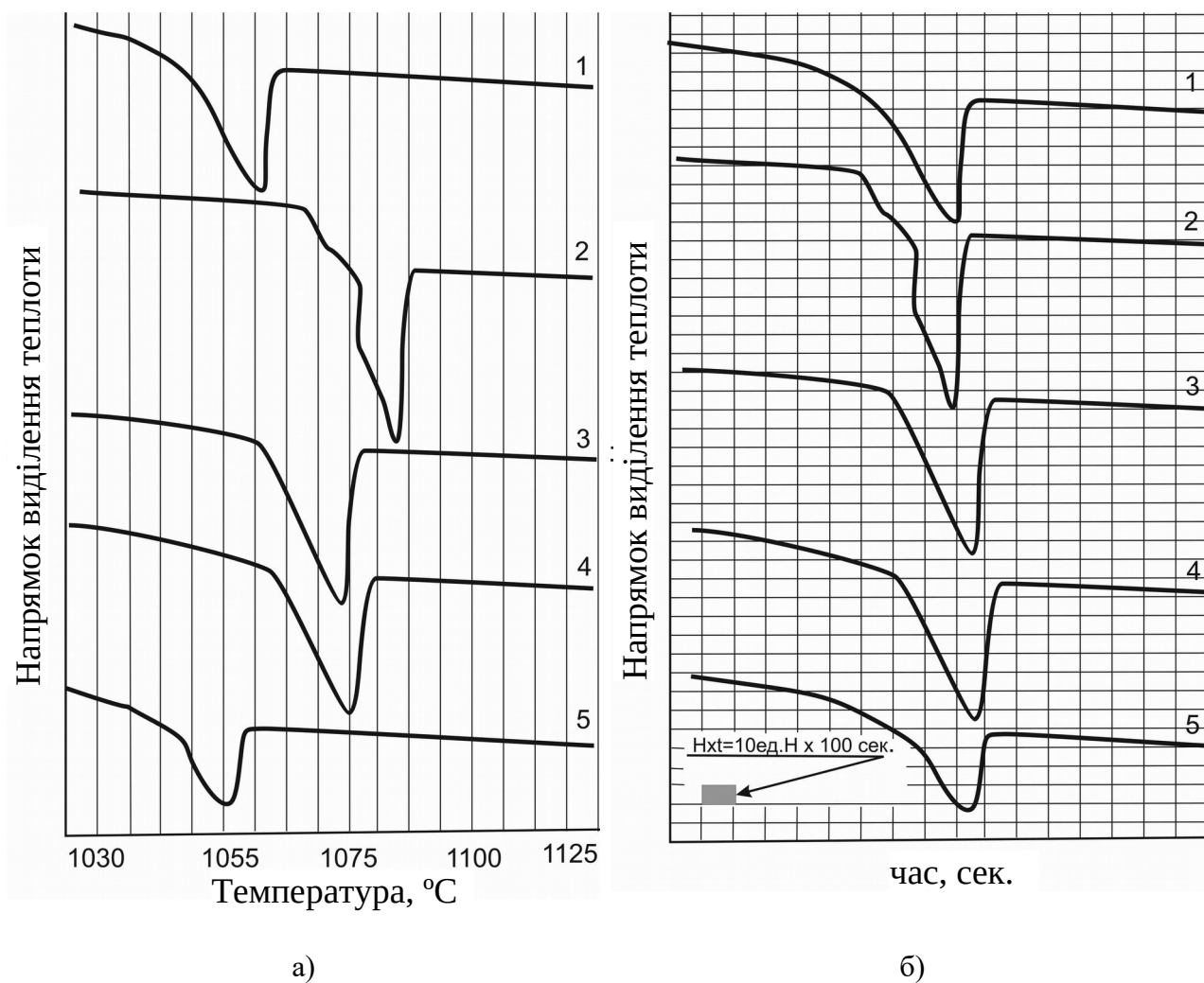


Рисунок 4.3- Криві ДТА побудовані у виді залежності  $H=f(T)$  для визначення температури плавлення (а) і для розрахунку теплоти переходу кристал→рідина (б) для кристалів  $PbMoO_4$ : 1 - номінально чистий, 2 — активація сполукою  $NdNbO_4$ , 3 - активація сполукою  $Nd_2O_3$ , 4 - активація сполукою  $Nd_2(MoO_4)_3$ , 5 - активація сполукою  $NaNd(MoO_4)_2$ .

Таблиця 4.3- Теплофізичні властивості кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  активованих різними сполуками неодиму

Активуєча сполука	$\Delta H_{\text{PMO:Nd}}/\Delta H_{\text{PMO}}$	Температура плавлення, °C
-	1	1059 (0)
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,89	1071 (+12)
$\text{NdNbO}_4$	1,08	1082 (+23)
$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	0,86	1074 (+15)
$\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$	0,55	1054 (-5)

### 4.3 Дослідження внутрішніх напружень кристалів, активованих різними сполуками неодиму

За допомогою вимірювання кута аномальної двовісності досліджені внутрішні напруження кристалів, активованих різними сполуками неодиму. Результати досліджень приведені на рис. 4.4.

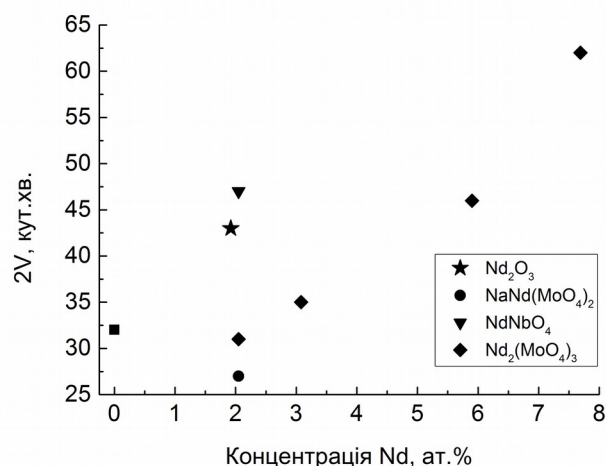


Рисунок 4.4 - Концентраційна залежність кута аномальної двовісності  $2V$  в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ .

У даному випадку кут аномальної двовісності є пропорційною до механічних напружень величиною. Ця характеристика є важливою при розгляді механізму оптичного пробою, пов'язаного з накопиченням внутрішніх напружень. Мінімальні значення кута  $2V$ , що знаходяться в інтервалі  $27'-32'$ , були продемонстровані номінально чистими кристалами  $\text{PbMoO}_4$  та кристалами, до

яких неодим був введений у якості ізоструктурних сполук ( $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ) при концентрації менш ніж 2,5 ат.%. При введенні до розплаву  $\text{PbMoO}_4$  неізоструктурних сполук ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ )  $2V$  зростає до 43'-47' [7].

Подальше підвищення концентрації неодиму у кристалі  $\text{PbMoO}_4$  призводить до зростання внутрішніх напружень. Для  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  (7,7 ат.%) була встановлена максимальна величина кута аномальної двовісності- 62' [7].

Для неактивованих кристалів  $\text{PbWO}_4$  кут аномальної двовісності складав 36'. При активації неодимом у виді ізоструктурної сполуки  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  кристал з меншою концентрацією продемонстрував зниження кута  $2V$  до 28', а кристал з більшою концентрацією - зростання до 42' [7].

Якщо порівняти променеву стійкість цих кристалів [3] з їх рівнем внутрішніх напружень, то можна зробити висновок, що при активації монокристалів  $\text{PbMoO}_4$  різними сполуками при концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі 1,92-2,05 ат.%, внутрішні напруження, які виникають в цих кристалах внаслідок неізовалентного заміщення іонами активатора і співактиваторів катіонів кристала, не мають вирішального впливу на формування променевої міцності в визначеному інтервалі внутрішніх напружень та концентрацій. Те саме можна сказати і про вплив зміни концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в монокристалах  $\text{PbWO}_4$  з 0,48 до 0,55 ат.%. У випадку з  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  найбільшу променеву стійкість (90 Дж/см<sup>2</sup>) показав кристал, який має одне з найвищих значень кута  $2V$  (43'). У випадку з  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  було встановлено, що зміна кута аномальної двовісності з 28' до 42' ніяк не впливає на променеву стійкість, яка в обох випадках склала 41 Дж/см<sup>2</sup> (Розділ 6).

#### **4.4 Точкові дефекти в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в залежності від складу активуючої сполуки**

Для уточнення кристалографічних позицій займаних іонами активатора в кристалічній ґратці  $\text{PbMoO}_4$  та уточнення складу кристалів, проведені дослідження методами рентгенівської дифрактометрії з обробкою отриманих

результатів за методом Рітвельда. Встановлено склад монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від активуючої сполуки, за допомогою якої вводився активатор до кристала.

Дослідження залежності параметрів елементарної комірки від активаторної сполуки для монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  (табл. 4.1) показало, що параметри комірки досліджених зразків відрізняються один від одного, а їх відмінності виходять за межі стандартних відхилень, що вказує на відмінності у їх складі і свідчить про те, що при розгляді їх складу можна користуватися значеннями іонних радіусів і положеннями теорії ізоморфних заміщень.

Встановлено, що склад подрібненого в порошок номінально чистого кристала  $\text{PbMoO}_4$  (1) за даними ПМ -  $\text{Pb}(\text{Mo}^{6+}_{0.997(2)}\text{V}_{0.003})\text{O}_4$ . Таким чином у номінально чистому кристалі була встановлена наявність вакансій молібдену (V) в молібденових тетраедрах ( $\text{V}_{\text{Mo}^{n1}}$ ) (табл. 4.4), при цьому вакансії свинцю в межах точності даного методу не встановлено, також не встановлено наявність кисневих вакансій.

Таблиця 4.4- Структурні параметри і склади кристалів номінально чистого  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$

Номер зразка	Уточнений склад монокристалів $\text{PbMoO}_4$ і $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$
1	$\text{Pb}^{2+}(\text{Mo}^{6+}_{0.997(2)}\text{V}_{0.003})\text{O}_4$ $R_p = 7.39, R_{w-p} = 11.10, R_B = 2.62, R_F = 2.05$
2	$(\text{Pb}^{2+}_{0.970(2)}\text{Nd}^{3+}_{0.030})(\text{Mo}^{6+}_{0.995(2)}\text{V}_{0.005})\text{O}_4$ $R_p = 7.51, R_{w-p} = 11,28, R_B = 3,26, R_F = 2.23$
3	$(\text{Pb}^{2+}_{0.975(2)}\text{Nd}^{3+}_{0.025})(\text{Mo}^{6+}_{0.975}\text{Nb}^{5+}_{0.025})\text{O}_4$ $R_p = 7.70, R_{w-p} = 11.08, R_B = 2.97, R_F = 3.27$
4	$(\text{Pb}^{2+}_{0.980(2)}\text{Nd}^{3+}_{0.020})(\text{Mo}^{6+}_{0.997(2)}\text{V}_{0.003})\text{O}_4$ $R_p = 6.85, R_{w-p} = 9.82, R_B = 2.74, R_F = 2.29$
5	$(\text{Pb}^{2+}_{0.954}\text{Nd}^{3+}_{0.035}\text{Na}^{+1}_{0.011})(\text{Mo}^{6+}_{0.996(2)}\text{V}_{0.004})\text{O}_4$ $R_p = 7.02, R_{w-p} = 9.88, R_B = 1.98, R_F = 2.63$

При уточненні складу зразків 2 -  $(\text{Pb}^{2+}_{0.970(2)}\text{Nd}^{3+}_{0.030})(\text{Mo}^{6+}_{0.995(2)}\text{V}_{0.005})\text{O}_4$  і 4 -  $(\text{Pb}^{2+}_{0.980(2)}\text{Nd}^{3+}_{0.020})(\text{Mo}^{6+}_{0.997(2)}\text{V}_{0.003})\text{O}_4$  були виявлені вакансії в кристалографічних позиціях молібдену ( $\text{V}_{\text{Mo}^{n1}}$ ) та встановлена присутність  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалографічних позиціях  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Nd}_{\text{Pb}}$ ) (табл. 4.4). Вміст неодиму згідно формули 2 виявився більшим, наявність кисневих вакансій не встановлена.

Склад зразка 3, згідно з правилами ізоморфного заміщення, повинен бути  $(\text{Pb}^{2+},\text{Nd}^{3+})(\text{Mo}^{6+},\text{Nb}^{5+})\text{O}_4$ . Але через близькість форм-факторів Mo і Nb (порядкові номери Mo і Nb відповідно 42 і 41) вміст цих іонів в одній позиції, в даному випадку тетраедричних, в порошковому рентгенівському експерименті визначити не можливо. При уточненні заселеності додекаедричної позиції і заселеності кисневої позиції встановлено відсутність кисневих вакансій (в межах точності даного експерименту). Встановлено, що неодим, як і у попередніх випадках, вбудовується в кристалографічні позиції свинцю. З урахуванням електронейтральності системи склад зразка 3 можна записати у наступному вигляді -  $(\text{Pb}^{2+}_{0.975(2)}\text{Nd}^{3+}_{0.025})(\text{Mo}^{6+}_{0.975}\text{Nb}^{5+}_{0.025})\text{O}_4$ .

Процедура уточнення методом Рітвельда для зразка 5 обмежена одночасною присутністю в одній додекаедричній позиції відразу трьох катіонів. Виходячи з вимог електронейтральності та радіуса іонів активатора і співактиваторів можна допустити, що склад зразка 5 повинен бути  $(\text{Pb}^{2+},\text{Nd}^{3+},\text{Na}^{1+})\text{Mo}^{6+}\text{O}_4$ . Тому особливу увагу було приділено уточненню заселеності позицій молібдену і кисню. Встановлено існування молібденових вакансій в кристалографічних позиціях молібдену - ( $\text{V}_{\text{Mo}^{n1}}$ ). Після встановлення відсутності кисневих вакансій в підгратці кисню уточнювалася заселеність позиції свинцю без урахування присутності в ній інших атомів. Було знайдено зменшення заселеності позиції свинцю, що свідчить про часткову присутність в цій позиції атомів з меншими, ніж у свинцю (порядковий номер 82), форм-факторами: Na (порядковий номер 11) і Nd (порядковий номер 60), далі був проведений розрахунок складу, беручи до уваги умови електронейтральності.



Було встановлено наступний склад кристала -  $(\text{Pb}^{2+}_{0.954}\text{Nd}^{3+}_{0.035}\text{Na}^{+}_{0.011})(\text{Mo}^{6+}_{0.996}{}^{(2)}\text{V}_{0.004})\text{O}_4$ .

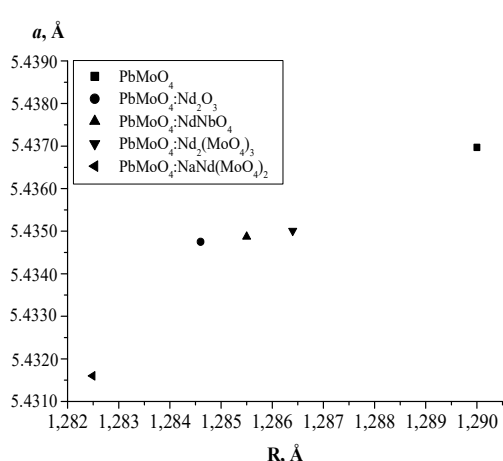
Для активованих кристалів (зразки 2-5) були розраховані середньозважені радіуси катіонів в додекаедричній позиції, виходячи з уточнених складів позиції за даними методу Рітвельда (табл. 4.4) за такими формулами:

$$\text{для зразків 2-4} \quad R = [r(\text{Pb}^{2+}) \cdot x(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{Nd}^{3+}) \cdot x(\text{Nd}^{3+})]; \quad (4.1)$$

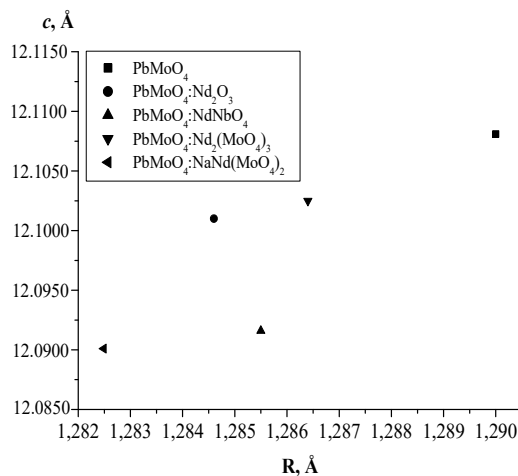
$$\text{для зразка 5} \quad R = [r(\text{Pb}^{2+}) \cdot x(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{Nd}^{3+}) \cdot x(\text{Nd}^{3+}) + r(\text{Na}^{+}) \cdot x(\text{Na}^{+})], \quad (4.2)$$

де:  $r$  – радіус катіона, Å (к.ч.=8) [8],  $x$  – вміст катіона в додекаедричній позиції згідно методу Рітвельда (табл.1)

Як видно з рис. 4.5 а також з табл. 4.4, параметр  $a$  комірки логічно збільшується зі збільшенням вмісту свинцю в додекаедричній позиції.



а)



б)

Рисунок 4.5- Зв'язок між параметрами елементарної комірки  $a$  (Å) (а) і  $c$  (Å) (б) та середньозваженими радіусом катіонів в додекаедричній позиції (Å).

На рис. 4.5 представлені залежності параметрів елементарної комірки  $a$  (рис. 4.5, а) і  $c$  (рис. 4.5, б) від середньозваженого радіуса катіонів  $\text{Pb}^{2+}$ , що мають найбільший радіус серед всіх катіонів в цій позиції ( $r(\text{Pb}^{2+})(\text{к.ч.} = 8) = 1.29$  Å;

$r(\text{Nd}^{3+})(\text{к.ч.} = 8) = 1.11 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Na}^+)(\text{к.ч.} = 8) = 1.18 \text{ \AA}$ ). Так, нелегований зразок з відсутністю (в межах чутливості методу) вакансій в позиції свинцю характеризується найбільшою величиною параметра комірки  $a$ , тоді як зразок 5 з найменшим вмістом катіонів  $\text{Pb}^{2+}$  в додекаедричній позиції структури має найменше його значення серед усіх досліджених зразків (табл. 4.1). Для параметра комірки  $c$  спостерігається різке зменшення для зразка 3 (рис. 4.5, б), що може бути обумовлено відсутністю в тетраедричній позиції іонів  $\text{Mo}^{5+}$  ( $r(\text{Mo}^{6+})(\text{к.ч.} = 4) = 0.41 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Mo}^{5+})(\text{к.ч.} = 4) = 0.48 \text{ \AA}$  [101]).

Слід відмітити, що на зразках, вирізаних із різних частин вздовж монокристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  для рентгенівських досліджень, не спостерігались суттєві зміни параметрів елементарних комірок кристалічної решітки. В сукупності з отриманими даними це свідчить про рівномірний розподіл активаторів і домішок в досліджуваних кристалах.

#### 4.5 Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що при активації домішками  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  і  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  у вибраному інтервалі концентрацій  $\text{Nd}$  ( $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ .
2. Досліджено точкові дефекти в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  в залежності від складу активаторних домішок. Встановлено, що у всіх випадках, іони  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  займають кристалографічну позицію свинцю, вакансії кисню відсутні. Для кристалів, вирощуваних з розплавів  $\text{PbMoO}_4-\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbMoO}_4-\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{PbMoO}_4-\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  визначена концентрація вакансій молібдену, а для кристалів вирощуваних з розплаву  $\text{PbMoO}_4-\text{NdNbO}_4$  - їх відсутність.

3. При активації монокристалів  $\text{PbMoO}_4$  сполуками  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$  з концентрацією  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалах 2,05 ат.% встановлено збільшення мікротвердості  $H_v$  на 18-26% відносно номінально чистих кристалів  $\text{PbMoO}_4$ .

4. Встановлено зростання мікротвердості  $H_v$  на 33% при зростанні концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в монокристалі  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  до 7,7 ат.% (активуєча домішка - молібдат неодиму). Також встановлено збільшення мікротвердості на 35% при зростанні концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в монокристалі  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  до 0,55 ат.% (активуєча домішка - вольфрамат неодиму).

## РОЗДІЛ 5

### ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ СКЛАДУ АКТИВАТОРНОЇ ДОМІШКИ ТА ЗМІНИ КОНЦЕНТРАЦІЇ НЕОДИМУ В КРИСТАЛАХ НА ЇХ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Розділ присвячено дослідженню особливостей впливу складу активаторної домішки (для монокристалів  $\text{PbMoO}_4$ ) та зміни концентрації  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалах (для монокристалів  $\text{PbWO}_4$  активованих  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ ) на їх діелектричні властивості. Для кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  та  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  досліджені залежності електричної провідності і ємності від температури  $T$  і частоти  $f$ , досліджені залежності імпедансу  $Z(T,f)=Z'(T,f)+jZ''(T,f)$  та тангенсу кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta=f(T,f)$  (ТКДВ). Розраховані енергії активації наведених диполів в кристалах в залежності від концентрації неодиму та складу активаторної домішки, запропоновані схеми зарядової компенсації, які обумовлюють створення відповідних електрично-активних дефектів в цих кристалах. Результати досліджень представлені в роботах [10-12]

#### 5.1 Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , активованих $\text{Nd}_2\text{O}_3$

На рис. 5.1 приведені частотні залежності тангенсів кутів діелектричних втрат (ТКДВ) кристалів  $\text{PbMoO}_4$ , активованих за допомогою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Частотні залежності ТКДВ отримані в температурному діапазоні 110-295 °С. Всі криві ТКДВ мають правильну Гаусову форму, максимуми частотних залежностей ТКДВ мають тенденцію до збільшення зі збільшенням температури. Разом з тим максимуми кривих ТКДВ зі збільшенням температури зміщуються в бік більш високих частот. Все це вказує на Дебаєвський характер поляризаційного процесу.

Була побудована залежність  $\ln(f_{\text{max}}) = F(1/T)$ , яка приведена на рис. 5.2. Як можна бачити, всі точки графіка з достатнім ступенем точності можуть бути

апроксимовані прямою. Наявність однієї прямої на графіку свідчить про наявність однієї енергії активації, яка у цьому випадку складає  $E_a = 0.45\text{eV}$  [10].

З метою отримання додаткової інформації про електрично-активні дефекти кристала були побудовані діаграми  $Z''=f(Z')$  - залежність уявної частини комплексного опору  $Z''$  від дійсної  $Z'$ .

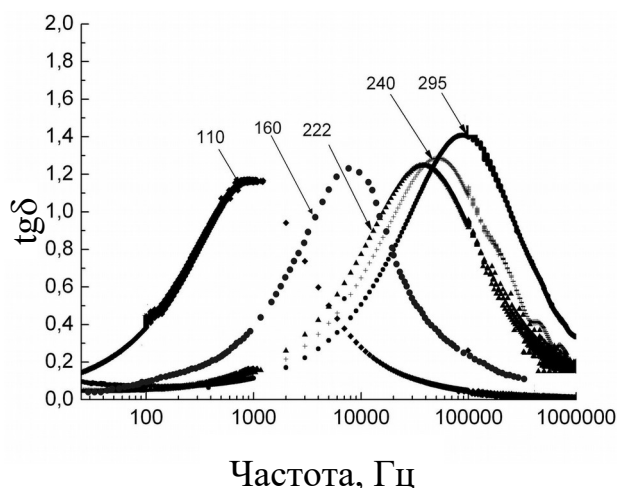


Рисунок 5.1- Залежності тангенса кута діелектричних втрат від частоти і температури кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

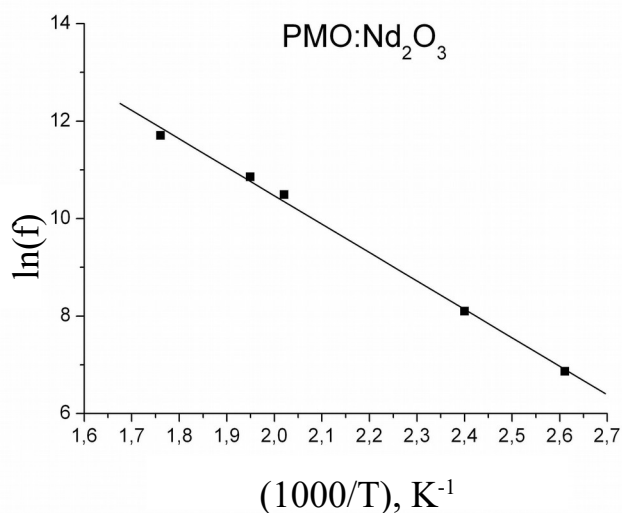


Рисунок 5.2- Залежність  $\ln(f_{\text{max}})$  від  $1/T$  для кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

На рис. 5.3 наведені діаграми  $Z''=f(Z')$  побудовані при різних температурах. За допомогою програми, яка моделює імпеданс електронної схеми заміщення (ЕСЗ) зразка (рис. 5.4), методом послідовних наближень були встановлені параметри ЕСЗ при температурах  $T=110, 163, 240$  °С. В таблиці 5.1 наведено параметри елементів ЕСЗ. Слід зазначити стабільне падіння опору в контурах. При переході від температури  $T=163$  °С до температури  $T=240$  °С в контурі 1 спостерігається зростання опору.

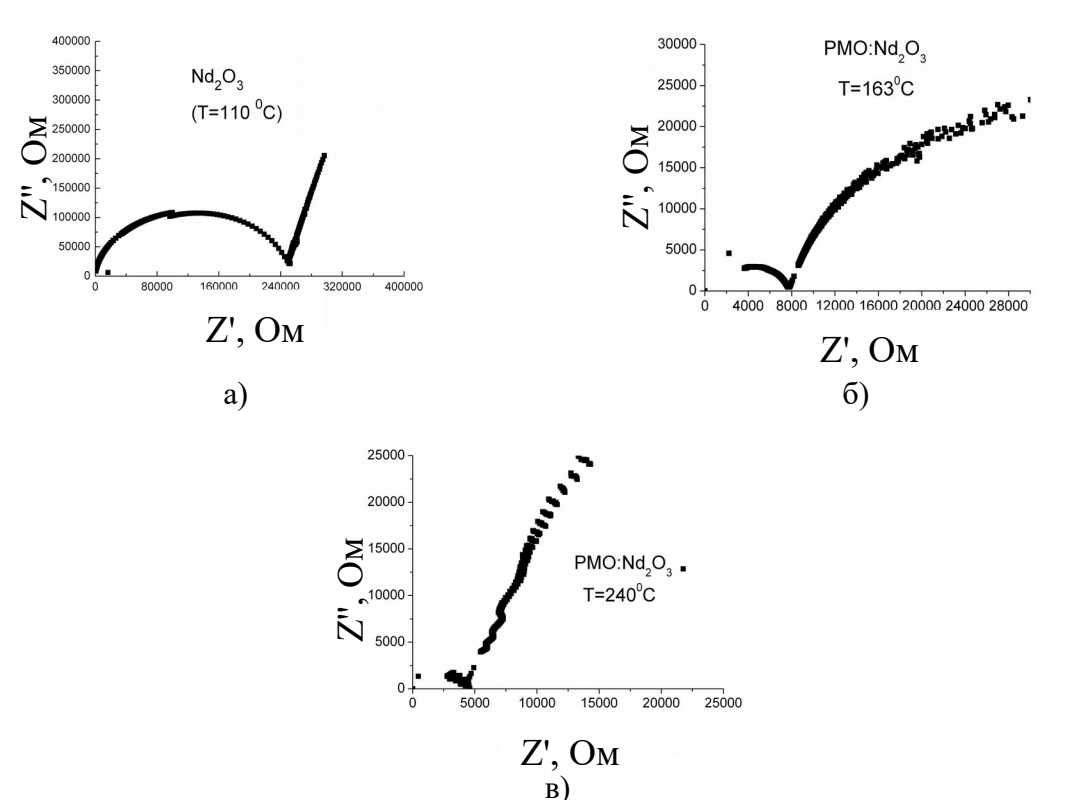


Рисунок 5.3- Температурні залежності  $Z'' = f(Z')$  для зразків монокристалів  $PbMoO_4$ , активованих сполукою  $Nd_2O_3$ .

Таким чином можна стверджувати, що електрично-активні дефекти кристала  $PbMoO_4$  активованого сполукою  $Nd_2O_3$  характеризуються енергією активації 0,45 еВ, ЕСЗ зразка при  $T=110$ °С складається з 3<sup>x</sup> 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

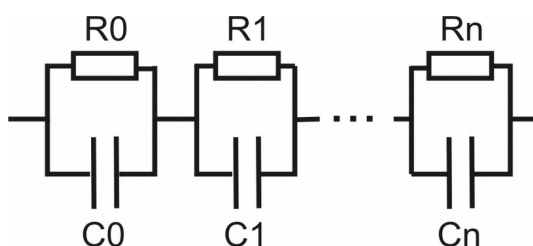


Рисунок 5.4- ЕСЗ зразка, яка застосована для моделювання імпедансу монокристалів.

Таблиця 5.1- Параметри ЕСЗ монокристала  $PbMoO_4$  активованого  $Nd_2O_3$ .

№	1		2		3	
	T=110 °C		T=163 °C		T=240 °C	
	C, пФ	R, Ом	C, пФ	R, Ом	C, пФ	R, Ом
0	$6,07 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^4$	$6,07 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^3$
1	$6,07 \cdot 10^4$	$2,55 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$	$6,07 \cdot 10^4$	$2,05 \cdot 10^5$
2	8	$2,55 \cdot 10^5$	23	$8,0 \cdot 10^3$	30	$4,8 \cdot 10^3$

формується завдяки одному типу наведених диполів. У сукупності з даними РСД всі ці дані вказують на наступну модель зарядової компенсації -  $0 \rightarrow (6Nd_{Pb}^{3+})^{6+} + (V_{Mo}^{6+})^{6-}$  [10]. Надлишковий позитивний заряд неодиму, розташованого в позиції свинцю, компенсується негативним зарядом молібденової вакансії.

## 5.2 Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbMoO}_4$ , активованих $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$

На рис. 5.5 наведено ТКДВ зняті для зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

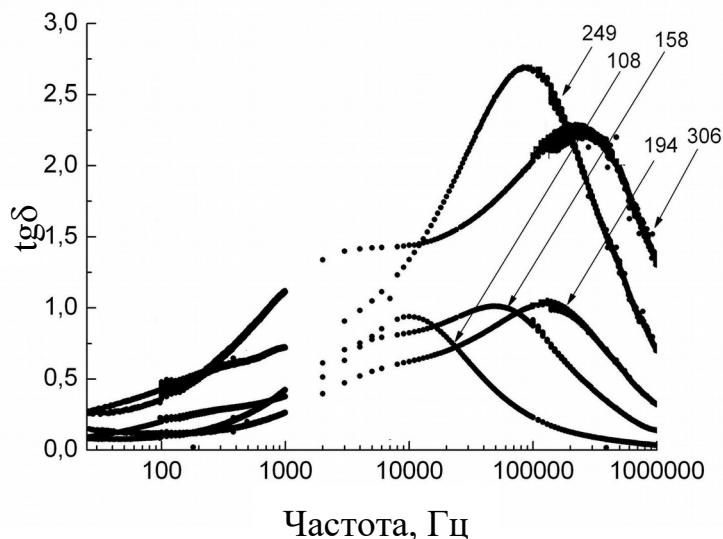


Рисунок 5.5 - ТКДВ зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

На відміну від ТКДВ кристала  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , який було активовано сполукою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , криві ТКДВ кристала, отриманого активацією сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , мають більш складну форму. Через це ускладнено визначення енергії активації наведеного диполя. Для визначення енергій активації крива ТКДВ була змодельована за допомогою еквівалентної схеми заміщення, яку приведено на рис. 5.6. В ЕСЗ параметр  $C_0$  визначається як ємність вакуумного конденсатора з геометричними параметрами і відповідним геометричним параметрам досліджуваного зразка, параметр  $R_0$  відповідає власному опору зразка постійному струму при заданій температурі. За допомогою контурів ЕСЗ, які включають до себе елементи ЕСЗ  $R_1C_1-R_nC_n$ , моделюються складові релаксаційного процесу, обумовленого наведеним диполем [73]. В процесі моделювання в програмі "Тангенс" методом послідовних наближень встановлені параметри ЕСЗ. Слід зазначити, що теоретична крива з високим



ступенем точності співпадала з експериментальною. Отримані таким способом параметри ЕСЗ наведені в таблиці 5.2.

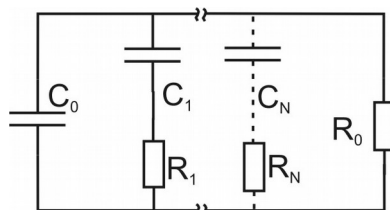


Рисунок 5.6- ЕСЗ, яка застосована для моделювання кривих ТКДВ кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Таблиця 5.2- Параметри електричної схеми заміщення зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . [11].

Температура	T=108 °C		T=158 °C		T=194 °C	
Параметри ланцюга	C, пф	R, Ом	C, пф	R, Ом	C, пф	R, Ом
0	1,23	$3,27 \cdot 10^4$	1,23	10869	1,23	$5,3 \cdot 10^4$
1	$9,3 \cdot 10^4$	8,6	$5,4 \cdot 10^5$	0,24	$5,6 \cdot 10^5$	0,1
2	$1,8 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^3$	$3,95 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^2$	$9,05 \cdot 10^4$	55
3	$5,0 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^2$
4	$5,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$	$9,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^2$

Для кожної гілки ЕСЗ будувалася своя елементарна крива ТКДВ. Як видно з таблиці, подібним чином вдалося побудувати ЕСЗ і отримати елементарні криві ТКДВ для  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  при трьох різних температурах. У всіх випадках експериментальні криві ТКДВ розкладалися на три елементарні криві. На рис. 5.7 приведені результати моделювання експериментального ТКДВ, отриманого при температурі  $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$ , максимуми ТКДВ спостерігалися при низьких (100 Гц), середніх (950 Гц) і високих (3000 Гц) частотах. Зі збільшенням температури максимуми кривих ТКДВ зміщались до високочастотної області, при цьому кількість елементарних кривих була однаковою. Виходячи з аналізу елементарних кривих ТКДВ, були розраховані енергії активації релаксаційних процесів, які

склали для високочастотної області  $E_a = 0.24$  еВ і  $E_a = 0.27$  еВ, для низькочастотної  $E_a = 0.37$  еВ [11].

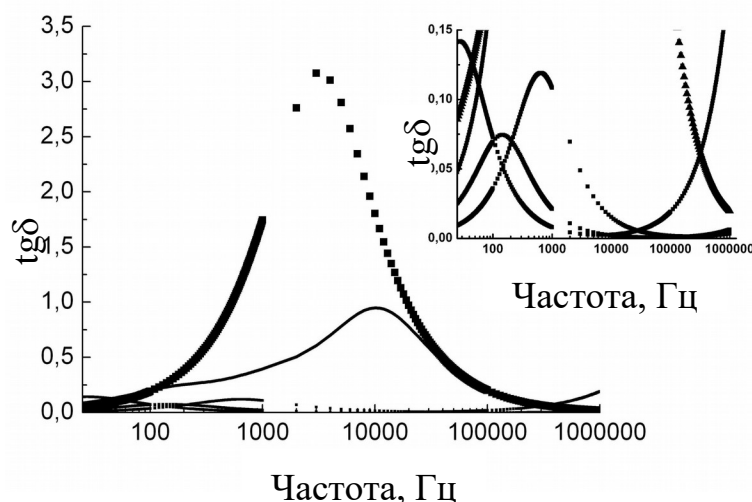


Рисунок 5.7 - Розкладання на складові кривої ТКДВ кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Діаграми  $Z''=f(Z')$ , побудовані для  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , так само як і криві ТКДВ мають складну форму. З огляду на те, що при високій провідності аналіз діаграм  $Z''=f(Z')$  ускладнено внаслідок можливого взаємного впливу диполів, була проаналізована лише діаграма, побудована для температури  $T = 108^\circ\text{C}$ . Для цього випадку були визначені параметри ЕСЗ (Рис. 5.4). Визначені параметри ЕСЗ приведені в таблиці 5.3. Як можна бачити, ЕСЗ для  $\text{PbMoO}_4$ ,

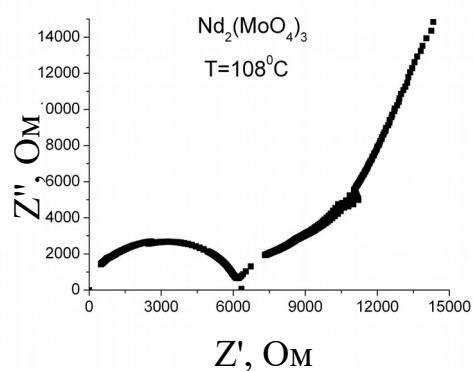
Таблиця 5.3- Параметри ЕСЗ кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , при температурі  $T=108^\circ\text{C}$

	$T=108^\circ\text{C}$	
	$C, \text{пФ}$	$R, \text{Ом}$
0	$1,0 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^3$
1	$4,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
2	$1,5 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^3$
3	$2,1 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$

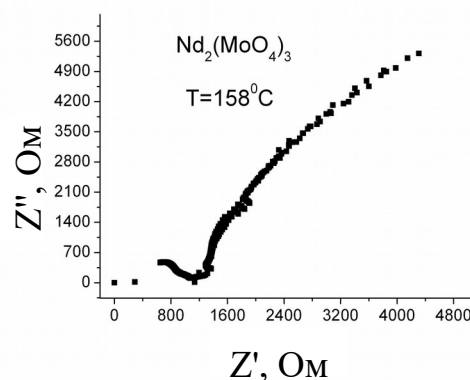
активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , має більшу кількість контурів ніж ЕСЗ для  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , отриманих при тій же температурі.

Так само слід відмітити зменшення опору елементів ЕСЗ, що входять до контуру. Вони мають значно менший опір, ніж у випадку  $\text{PbMoO}_4$  з домішкою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (рис. 5.8). Так само слід зазначити загальну тенденцію до зниження дійсної частини опору зразка зі збільшенням температури, яка присутня і у випадку кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

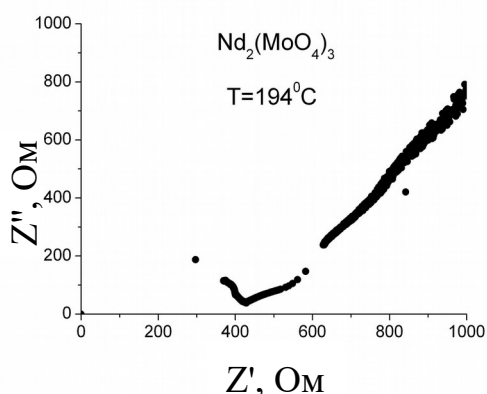
Виходячи з отриманої інформації можна зробити припущення про те, що наведені диполі в кристалі  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , і  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , відрізняються. Це видно з різної кількості енергій активації, які були визначені для порівнюваних зразків. Також на це вказує різна кількість контурів в ЕСЗ зразків і різні параметри елементів ЕСЗ, отриманих при близьких температурах.



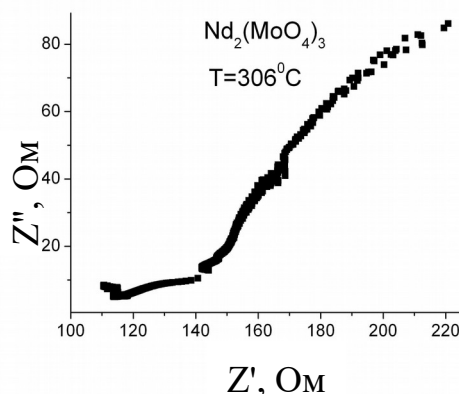
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.8- Залежності  $Z'' = f(Z')$  для  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , отримані при різних температурах.

Таким чином, беручі до уваги дані РСД, можна зробити наступні висновки. Склад монокристалів  $\text{PbMoO}_4$ , активованих  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , згідно з даними РСД відрізняється від попереднього лише концентрацією неодиму та концентрацією молібденових вакансій. Проте діелектричні властивості цих кристалів суттєво відрізняються. Для кристала, активованого  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , встановлено декілька енергій активації наведених диполів - 0,24, 0,27, 0,37 еВ. Крива ТКДВ на відміну від попереднього кристалу має складну форму. ЕСЗ кристала складається з 5-х контурів при  $T = 106^\circ\text{C}$ . Кількість контурів з ростом температури до  $194^\circ\text{C}$  залишається незмінною. Таким чином, надлишковий позитивний заряд неодиму, розташованого в позиції свинцю компенсується, як і в попередньому випадку, вакансіями молібдену. Враховуючи дані імпедансної спектроскопії, пропонується модель зарядової компенсації, яка передбачає складне взаємне розташування вакансій молібдену і  $\text{Nd}^{3+}$  [10-12, 100].

### 5.3 Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbMoO}_4$ активованих $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$

Криві ТКДВ для цих зразків наведені на рис. 5.9.

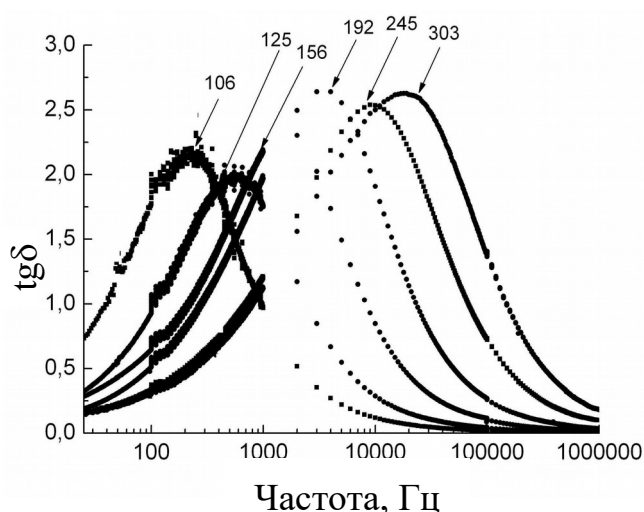


Рисунок 5.9- Криві ТКДВ кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  при різних температурах.

Як можна бачити, на відміну від кривих, які характеризують зразок  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , вони мають правильну Гаусову форму. Це дозволяє визначити енергії активації наведених диполів, побудувавши залежність  $\ln(F_{\max}) = f(1/T)$  (рис. 5.10).

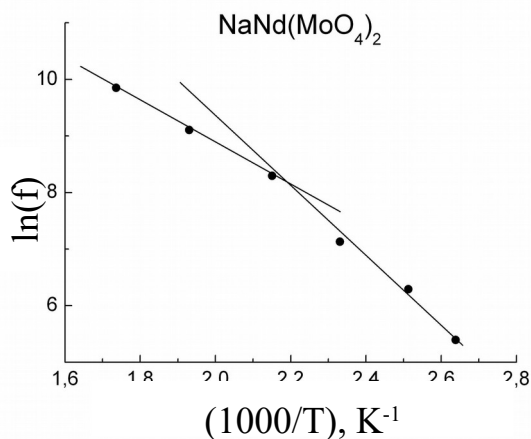


Рисунок 5.10- Залежність  $\ln(F_{\max})=f(1/T)$  для кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого сполукою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ .

Як можна бачити, експериментальні точки, розташовані на графіку, найкраще апроксимуються за допомогою двох прямих. Енергії активації, розраховані за допомогою цих прямих, становлять  $E_a = 0.32$  і  $E_a = 0.51\text{eV}$  [10, 12]. В даному випадку можна припустити наявність двох типів наведених диполів. Діаграми  $Z''=f(Z')$ , побудовані при різних температурах для кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого за допомогою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ , представлені на рис. 5.11-5.13. Як можна бачити з рис. 5.11, при температурі  $106^\circ\text{C}$  зразок має досить високий опір. Зі збільшенням температури ці значення стрімко зменшуються, на це вказує зміщення зони перегину, яке при  $T = 106^\circ\text{C}$  спостерігається в точці  $Z' = 9 \cdot 10^5$  Ом. Надалі зростання температури до  $T = 125^\circ\text{C}$  приведе до зменшення опору  $Z' = 3,5 \cdot 10^5$  Ом (рис. 5.12.) Зі збільшенням температури тенденція зміщення зони перегину в бік більш низьких опорів зберігається (рис. 5.13).

Як правило подібна зміна опору зі збільшенням температури вказує на зростання іонної провідності в досліджуваному зразку. Вплив температури на комплексний опір  $\text{PbMoO}_4$ , активованого за допомогою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ , добре проілюстровано на рис 5.11-5.13. Із рисунків видно, що з ростом температури

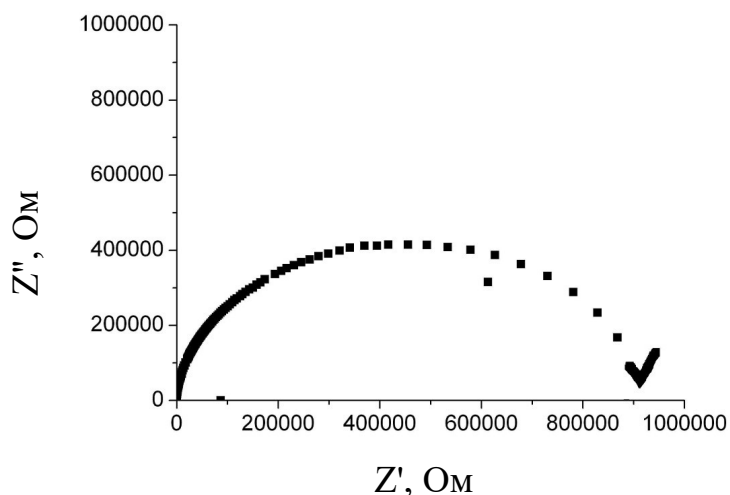


Рисунок 5.11 - Діаграма  $Z''=f(Z')$  для кристала  $\text{PbMoO}_4$  з домішкою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  при  $T=106^\circ\text{C}$ .

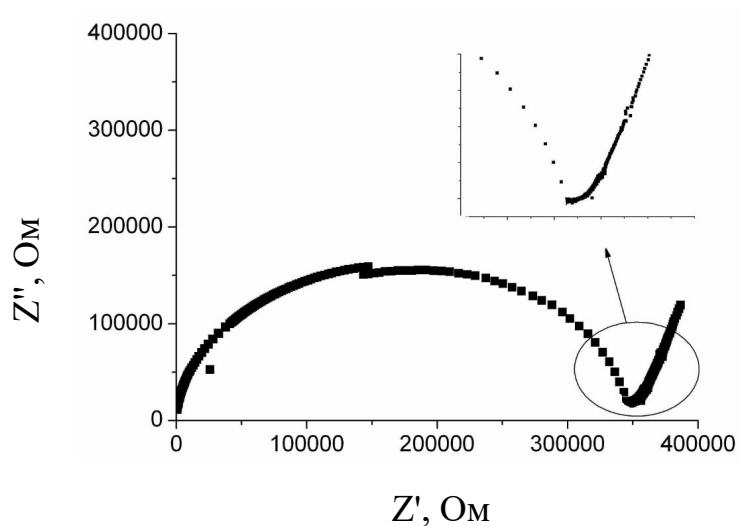


Рисунок 5.12 - Діаграма  $Z''=f(Z')$  для кристала  $\text{PbMoO}_4$  з домішкою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  при  $T=125^\circ\text{C}$ .

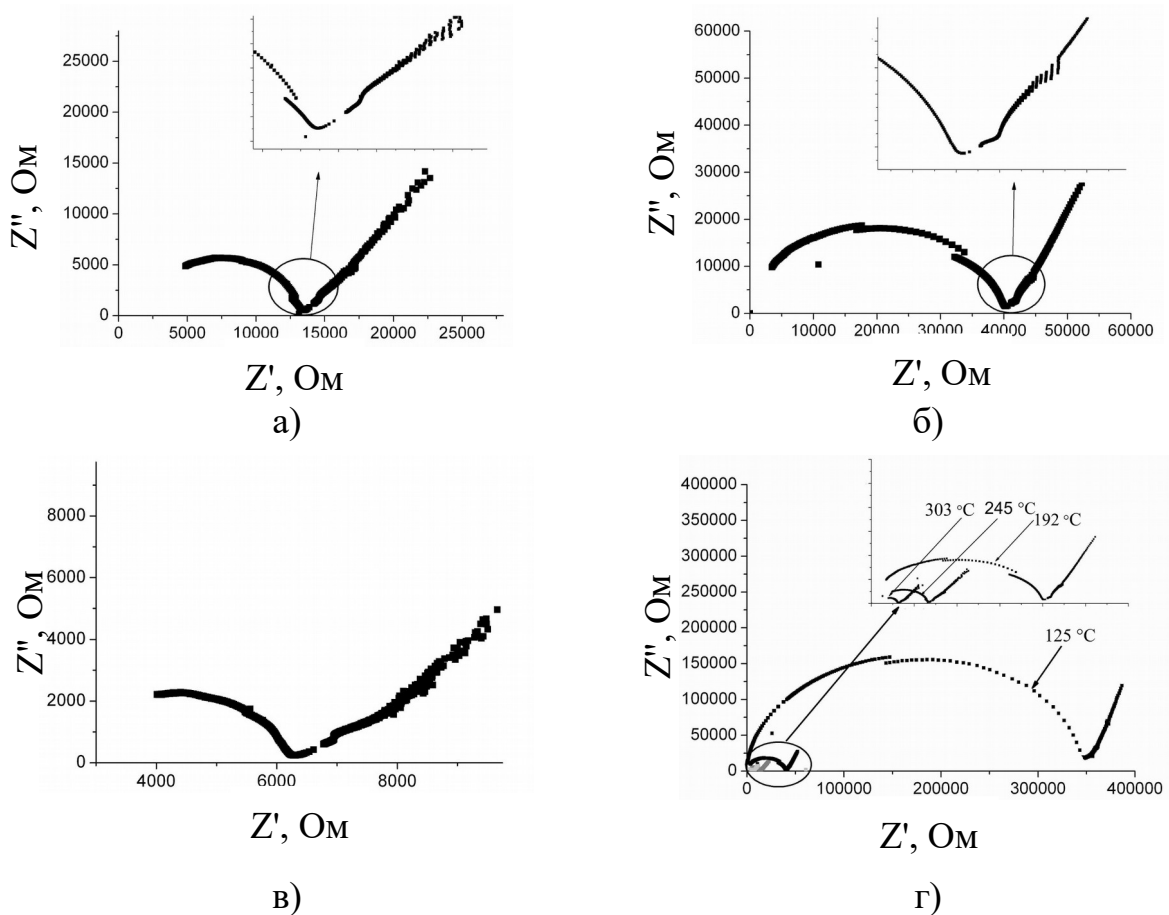


Рисунок 5.13- Трансформація діаграми  $Z''=f(Z')$  внаслідок проявлення додаткового дипольного моменту, яка отримана для кристала  $PbMoO_4$ , активованого сполукою  $NaNd(MoO_4)_2$ : а)  $T=192^\circ C$ ; б)  $T=245^\circ C$ ; в)  $T=303^\circ C$ ; г) зменшення опору внаслідок розвитку процесу іонної провідності.

змінюється і форма кривої. По відношенню до кривої, побудованої при температурі  $T=106^\circ C$ , при температурі  $T=125^\circ C$  перехід від однієї кривої до іншої в зоні перегину стає більш плавним рис. 5.11, 5.12. Ця тенденція спостерігається і далі. Аналіз отриманих кривих, проведений за допомогою еквівалентних схем заміщення, показав стрімке зменшення опорів зі збільшенням температури в контурах електричних схем заміщення. Параметри еквівалентних схем заміщення для даного зразка приведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4- Параметри електричної схеми заміщення зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ .

Температура	T=106 °C		T=125 °C		T=192 °C	
Параметри ланцюга	C, пф	R, Ом	C, пф	R, Ом	C, пф	R, Ом
0	5	$9,1 \cdot 10^4$	5	$3,4 \cdot 10^5$	13	$4,0 \cdot 10^4$
1	$4,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^3$
2			$5,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$

Починаючи з температури 125°C, кількість контурів в електричній схемі заміщення збільшується, що вказує на проявлення додаткового дипольного моменту. На існування додаткового моменту вказує і наявність декількох енергій активації для даного зразка, які були визначені раніше.

Таким чином можна стверджувати, що наведені диполі монокристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ , характеризуються двома енергіями активації 0,32 еВ та 0,51 еВ, що вказує на існування наведених диполів двох типів. ЕСЗ цього кристала при T=106°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  $0 \rightarrow (6 \text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^{6+} + (\text{V}_{\text{Mo}}^{6+})^{6-}$  [10, 12]. В першому випадку надлишковий позитивний заряд неодиму в позиції свинцю компенсується негативним зарядом натрію в позиції свинцю, в другому - механізм зарядової компенсації збігається з механізмом кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

#### 5.4 Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbMoO}_4$ , активованих $\text{NdNbO}_4$

На рис. 5.14 приведено криві ТКДВ отримані для зразків  $\text{PbMoO}_4$ , активованих домішкою  $\text{NdNbO}_4$ . Слід зазначити, що максимуми кривих ТКДВ зміщені в бік низьких частот. Так перший максимум кривої ТКДВ спостерігається при 158°C на частоті 90 Гц. Для зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ , пік, який спостерігається при температурі 106°C



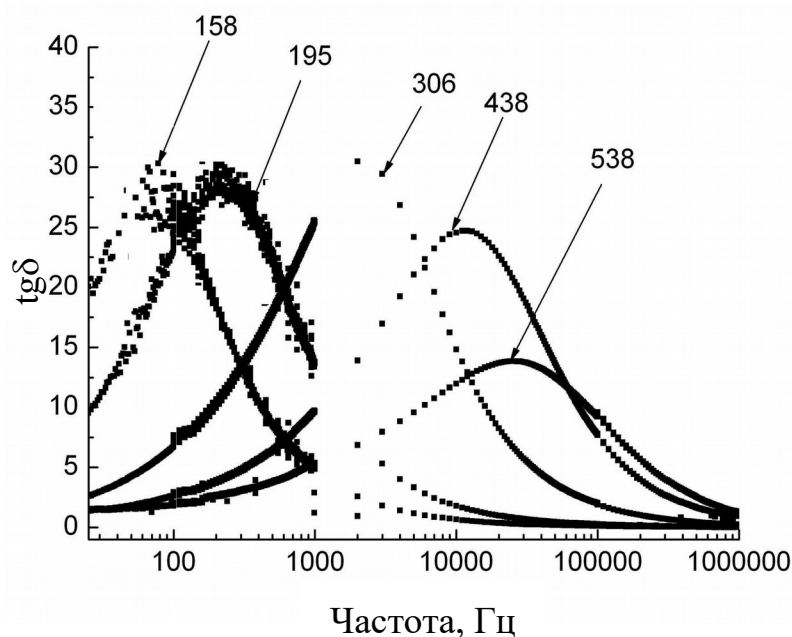


Рисунок 5.14- Залежності ТКДВ побудовані при різних температурах для кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{NdNbO}_4$ .

знаходиться в області 200 Гц (рис.5.9). Для зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого за допомогою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , пік має максимум в районі 1000 Гц (рис. 5.1). Виходячи з отриманих кривих ТКДВ, була побудована залежність  $\ln(f_{\text{max}}) = f(1/T)$  (рис. 5.15). Як можна бачити, залежність  $\ln(f_{\text{max}}) = f(1/T)$  апроксимується прямою. Виходячи з цієї залежності, була розрахована енергія активації, яка склала  $E_a = 0,46$  еВ [11, 12].

В таблиці 5.5 наведені параметри елементів ЕСЗ. На рис. 5.16 відображені діаграми  $Z''=f(Z')$  отримані при різних температурах. Порівнюючи даний зразок із зразком  $\text{PbMoO}_4$ , активованим сполукою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , слід зазначити, що при більш високій температурі ( $T=191^\circ\text{C}$ ), загальний опір елементів складав  $R_{\text{зар}} = 2,95 \cdot 10^6$  Ом. В той час, як для  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ( $T=110^\circ\text{C}$ )  $R_{\text{зар}} = 3,10 \cdot 10^6$  Ом. Таким чином, при більш високій температурі, у випадку з  $\text{NdNbO}_4$ , різниця у загальному опорі цих зразків складала  $\sim 5\%$ .

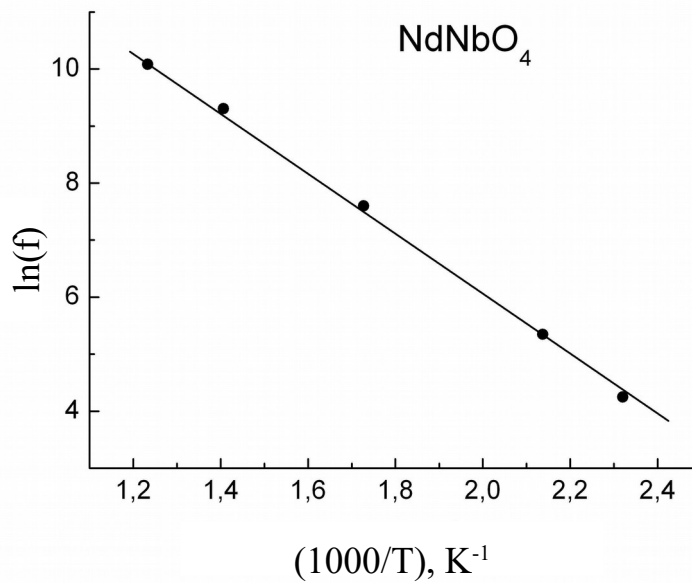


Рисунок 5.15- Залежність  $\ln(F_{\max})=f(1/T)$  для кристала  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{NdNbO}_4$ .

Таблиця 5.5- Параметри ЕСЗ зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{NdNbO}_4$ .

Температура	T=191 °C		T=306 °C		T=412 °C	
Параметри ланцюга	C, пф	R, Ом	C, пф	R, Ом	C, пф	R, Ом
0	3,0	$1,95 \cdot 10^6$	5,0	$1,8 \cdot 10^5$	5,0	$5,0 \cdot 10^4$
1	$7,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$	$6,55 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$
2	-	-	$6,55 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,40 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$

При збільшенні температури до  $T = 240^\circ\text{C}$  для зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  опір  $R_{\text{заг}}$  знизився до  $2,16 \cdot 10^5$  Ом, в той час як для зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{NdNbO}_4$  ( $T = 306^\circ\text{C}$ ), опір знизився до значення  $R_{\text{заг}} = 7,0 \cdot 10^5$  Ом. Таким чином можна стверджувати, що загальний опір зразка  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{NdNbO}_4$ , з ростом температури змінювався менше, ніж у випадку з  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

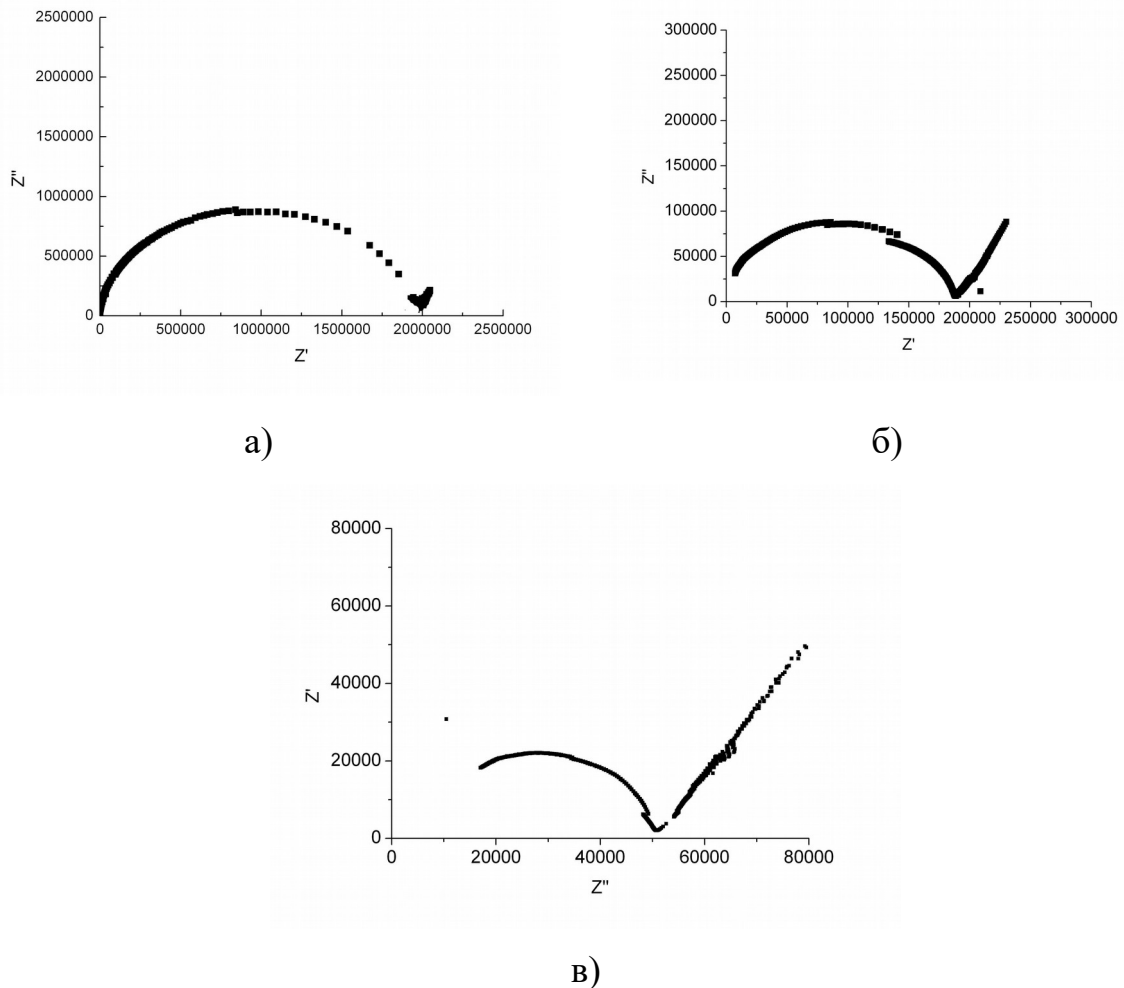


Рисунок 5.16 - Діаграми  $Z''=f(Z')$  кристала  $PbMoO_4$ , активованого сполукою  $NdNbO_4$ , отримані при температурах: а)  $191^\circ C$ ; б)  $306^\circ C$ ; в)  $412^\circ C$ .

Можна стверджувати, що в кристалах  $PbMoO_4$ , активованих  $NdNbO_4$ , встановлено існування одного типу наведених диполів з енергією активації  $0,46$  еВ. ЕСЗ кристала отримана починаючи з  $T=191^\circ C$ , вона складається з двох контурів з великими опорами у контурах відносно других розглянутих зразків. Враховуючи склад цього кристала, схема зарядової компенсації -  $0 \rightarrow (Nd_{Pb}^{3+})^+ + (Nb_{Mo}^{5+})^-$  [11]. Надлишковий позитивний заряд неодиму в позиції свинцю компенсується негативним зарядом ніобію в позиції молібдену. Оскільки в кристалах з наявністю молібденових вакансій спостерігаються зменшені опори у контурах ЕСЗ по відношенню до даного кристала (в якому вакансії молібдену не зафіксовані), а схеми ЕСЗ складаються з більшої

кількості контурів, можна стверджувати, що вакансії молібдену грають важливу роль в формуванні електрично-активних дефектів кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ .

По відношенню до решти зразків зразок  $\text{PbMoO}_4$ , активований  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , має найбільш просту ЕСЗ для всього інтервалу температур, при яких проводилися дослідження зразка.

### 5.5 Релаксаційні процеси в кристалах $\text{PbWO}_4$ , активованих $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$

Для монокристалів  $\text{PbWO}_4$ , активованих  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ , встановлено зміну енергії активації наведених диполів з 0,6 до 0,48 еВ [10] при збільшенні концентрації неодиму в кристалі з 0,48 до 0,55 ат. % (рис. 17).

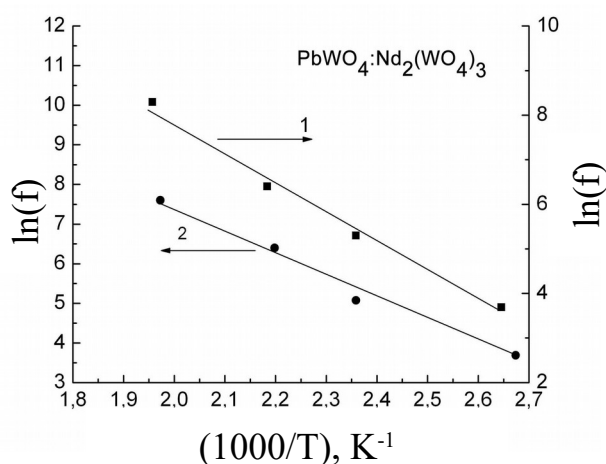


Рисунок 5.17- Залежність  $\ln(f_{\max})=f(1/T)$  для кристалів  $\text{PbWO}_4$  з різним вмістом  $\text{Nd}^{3+}$ , активованих  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ : 1- 0,48 ат.%; 2- 0,55 ат. %

ЕСЗ зразків зазнає зміни з  $3^x$  на  $4^x$  контурну [12]. Параметри елементів ЕСЗ суттєво відрізняються (табл.5.6). Очевидно, що при збільшенні концентрації неодиму в кристалі відбувається зміна механізму зарядової компенсації.

При концентрації неодиму 0,48 ат.%, згідно з даними РСА, зарядова компенсація відбувається згідно  $0 \rightarrow 2(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + (\text{V}_{\text{Pb}})^{2-}$ , надлишковий позитивний заряд Nd в позиції свинцю компенсується вакансіями свинцю. При

концентрації 0,55 ат.%, механізм зарядової компенсації змінюється -  $0 \rightarrow (Nd_{Pb}^{3+})^+ + (Nd_W^{3+})^{3-} + (V_O)^{2+}$ . Неодим розташовується в позиціях свинцю та вольфраму, а надлишковий заряд компенсується вакансіями кисню.

Таблиця 5.6- Залежність параметрів ЕСЗ та енергії активації  $E_a$  наведених диполів від концентрації  $Nd^{3+}$  в монокристалах  $PbWO_4$ , активованих  $Nd_2(WO_4)_3$ .

	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	$4,5 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^6$
4	-	-	$1,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^6$
$E_a$ , eВ	0,6		0,48	

## 5.6 Висновки до розділу 5

1. Для кристала  $PbMoO_4:Nd^{3+}$ , активованого  $Nd_2O_3$ , встановлено модель зарядової компенсації -  $0 \rightarrow (6 Nd_{Pb}^{3+})^{6+} + (V_{Mo}^{6+})^{6-}$ . Іони неодиму займають кристалографічні позиції свинцю, надлишковий позитивний заряд компенсується негативним зарядом вакансій молібдену. Наведений дипольний момент в кристалах характеризується енергією активації  $E_a=0,45$  eВ, електрична схема заміщення складається з 3-х послідовно з'єднаних RC-ланцюгів з великими електричними опорами.

2. Для кристала  $PbMoO_4:Nd^{3+}$ , активованого  $Nd_2(MoO_4)_3$ , 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  $E_{a1}=0,24$ ,  $E_{a2}=0,27$ ,  $E_{a3}=0,37$  еВ. Електрична схема заміщення має додатковий, по відношенню до кристала, який активовано сполукою  $Nd_2O_3$ , RC-ланцюг. Параметри елементів RC-ланцюгів ЕСЗ цих кристалів значно відрізняються.

3. Для кристала  $PbMoO_4:Nd^{3+}$ , активованого  $NdNbO_4$ , встановлено наступну модель зарядової компенсації -  $0 \rightarrow (Nd_{Pb}^{3+})^+ + (Nb_{Mo}^{5+})^-$ . 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).

4. Для кристала  $PbMoO_4:Nd^{3+}$ , активованого сполукою  $NaNd(MoO_4)_2$ , встановлено існування двох способів зарядової компенсації -  $0 \rightarrow Na_{Pb}^+ + Nd_{Pb}^{3+}$  та  $0 \rightarrow (6 Nd_{Pb}^{3+})^{6+} + (V_{Mo}^{6+})^{6-}$ . 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  $3^x$  RC-ланцюгів з низькими, відносно других кристалів, величинами електричного опору.

5. Для кристалів  $PbWO_4:Nd^{3+}$ , активованих  $Nd_2(WO_4)_3$ , встановлено зміну способу зарядової компенсації при зростанні концентрації неодиму в кристалі з  $0 \rightarrow 2(Nd_{Pb}^{3+})^+ + (V_{Pb})^{2-}$  до  $0 \rightarrow (Nd_{Pb}^{3+})^+ + (Nd_W^{3+})^3 + (V_O)^{2+}$ . 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.

## РОЗДІЛ 6

### ЗАЛЕЖНІСТЬ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІВ

#### $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ТА $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ВІД СКЛАДУ АКТИВАТОРНИХ

#### ДОМІШОК ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ $\text{Nd}^{3+}$ В КРИСТАЛІ

Як було зазначено вище (Розділ 2.3), важливими характеристиками лазерних середовищ є їх спектрально-кінетичні характеристики. Саме ці характеристики будуть визначати параметри лазерної генерації активного елемента. Від цих характеристик буде залежати ефективність поглинання, що буде впливати на ефективність накачування елемента. Від ширини ліній в спектрі поглинання буде видно, чи необхідна прецизійна термостабілізація довжини хвилі діода, що накачує лазерний елемент. Для кристалів з великою напівшириною ліній в спектрах поглинання така необхідність відсутня. Від ширини ліній в спектрі люмінесценції залежить область перестроювання довжини хвилі лазерного елемента. Дослідження кінетики загасання люмінесценції може дати інформацію про еквівалентність оточення неодиму в кристалографічній решітці та встановити, якщо відбудеться перенос енергії між іонами неодиму. Беручи до уваги, що в залежності від складу активаторної домішки та концентрації неодиму в кристалі змінюється його локальне оточення (Розділи 4 та 5), в цьому розділі представлені результати дослідження неполяризованих спектрів поглинання і люмінесценції, кінетики загасання люмінесценції  $\text{Nd}^{3+}$  (випромінюваний перехід  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  іона  $\text{Nd}^{3+}$ ) в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  та  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  [10-12].

## 6.1 Спектрально-кінетичні характеристики кристалів $\text{PbMoO}_4$ , активованих різними сполуками неодиму

На рис. 6.1 (а) приведені нормовані спектри люмінесценції (перехід  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  іона  $\text{Nd}^{3+}$ ).

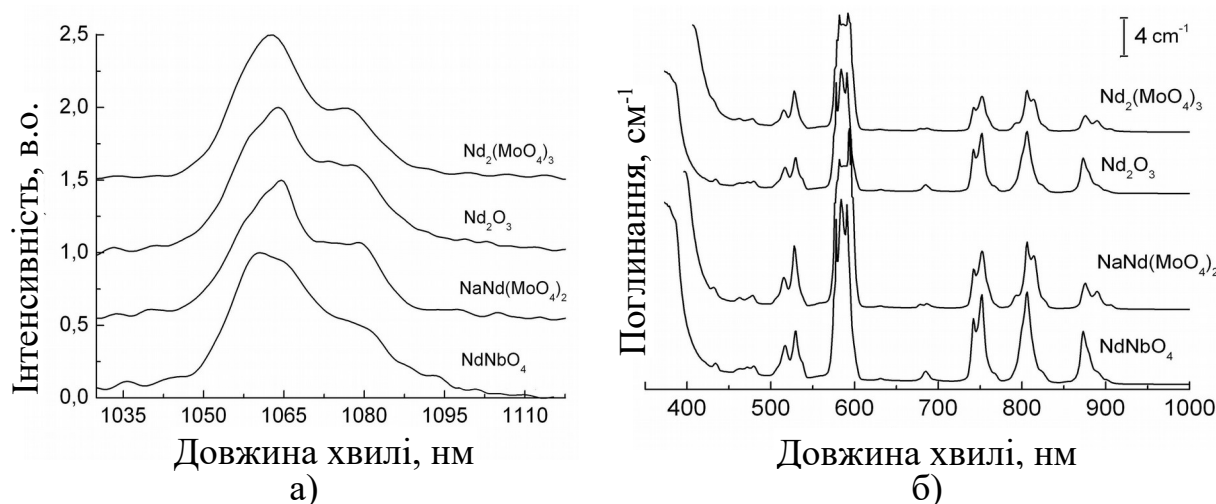


Рисунок 6.1- Нормовані спектри люмінесценції (а) та спектри поглинання (б) кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ .

Як видно з рис. 6.1 (а), інтенсивність переходів штарківських компонент залежить від сполуки, за допомогою якої активатор було введено в кристал. Так само, аналогічна залежність спостерігається в спектрах поглинання кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Така залежність може бути результатом того, що локальне оточення неодиму в кристалічній ґратці молібдата свинцю різне. Це призведе до зміни сил осциляторів відповідних f-f переходів іона неодиму. На користь цього також говорить той факт, що для всіх кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  розташування границі краю фундаментального поглинання, яке залежить від концентрації домішок та дефектів кристалічної структури, різне. Найбільш короткохвильовим є кристал  $\text{PbMoO}_4$  з домішкою  $\text{NdNbO}_4$ , найбільш довгохвильовими -  $\text{PbMoO}_4$  з домішкою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  і  $\text{PbMoO}_4$  з домішкою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Різниця становить  $\Delta\lambda \sim 30$  нм.



Була досліджена кінетика загасання люмінесценції переходу  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ( $\lambda = 808$  нм). Експериментальні дані апроксимувались залежністю:

$$I(t) = I_0 + I_1 e^{-t/t_1} + I_2 e^{-t/t_2}, \quad (6.1)$$

де:  $I_0$  - постійна (фонова) складова сигналу,  $I_1$  и  $I_2$  - максимальні величини сигналів з постійними згасання  $t_1$  і  $t_2$ , відповідно.

Встановлено, що криві загасання люмінесценції інтерполюються по різному. Існує залежність від сполуки, за допомогою якої неодим було введено в кристал. Так, криві загасання люмінесценції  $\text{PbMoO}_4$ , активованого  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  та  $\text{NdNbO}_4$ , інтерполюються моноекспоненційними кривими, в той час як для  $\text{PbMoO}_4$ , активованого за допомогою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  та  $\text{PbMoO}_4$ , активованого за допомогою  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ , криві загасання люмінесценції мають дві компоненти. Постійні часу загасання люмінесценції також різні (табл. 6.1).

Таблиця 6.1- Постійні загасання часу люмінесценції  $\tau$  іона  $\text{Nd}^{3+}$  для кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , активованих різними сполуками неодиму.

Активуєча сполука	Концентрація $\text{Nd}^{3+}$ в зразку, ат.%	$\tau$ , мкс. ( $\lambda=1064$ нм)
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	1,92	255
$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	2,05	56,523
$\text{NdNbO}_4$	2,05	340
$\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$	2,05	95,518

Різниця в розташуванні границі краю фундаментального поглинання, яка залежить від концентрації домішок та дефектів кристалічної структури, відмінності в інтенсивності люмінесценції  $f-f$  переходів  $\text{Nd}^{3+}$  в цих кристалах, відмінності в характері загасання люмінесценції вказують на різне локальне оточення іонів неодиму та його залежність від складу сполук, за допомогою яких неодим вводився в кристал.

## 6.2 Спектрально-кінетичні характеристики кристалів $\text{PbWO}_4$ з різним вмістом іонів неодиму, активованих $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$

Спектри поглинання та люмінесценції кристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  є типовими для іонів  $\text{Nd}^{3+}$  у кристалах зі структурним типом “шеєліт”. Положення максимумів та їх форма практично не змінюються при збільшенні концентрації неодиму в кристалі (рис. 6.2).

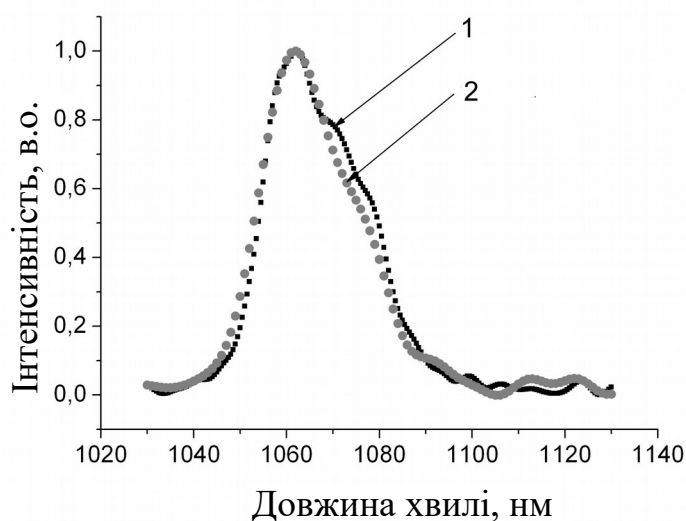


Рисунок 6.2- Нормовані спектри люмінесценції кристалів  $\text{PbWO}_4$ , активованих  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ : 1-0,55 ат.% Nd; 2- 0,48 ат.% Nd.

Суттєві зміни при збільшенні концентрації було встановлено при дослідженні кінетики загасання люмінесценції (перехід  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ). Для кристалів  $\text{PbWO}_4$ , активованих  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ , було встановлено, що кінетика загасання люмінесценції переходу  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  для кристалів з різною концентрацією іонів  $\text{Nd}^{3+}$  характеризується зміною інтерполяції кривої загасання люмінесценції з моноекспоненційної (0,48 ат.%) на двоекспоненційну (0,55 ат.%) (табл. 6.2). Разом з тим не виявлено значного перерозподілу між інтенсивностями штарківських компонент переходу  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  (рис. 6.2).

Таблиця 6.2 - Постійні загасання люмінесценції монокристалу  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  для різних концентрацій  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалі.

Активуєча сполука	Концентрація $\text{Nd}^{3+}$ , ат.%	$\tau$ , мкс. ( $\lambda=1064$ нм.)
$\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$	0,48	625
$\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$	0,55	252, 868

В роботі проведено аналіз параметрів кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}:\text{Nd}^{3+}$  з різним вмістом Nd і складом активаторних домішок. Як було встановлено у попередніх дослідженнях [103], променева стійкість кристалів залежить від концентрації Nd і складу активаторної домішки (таблиці 6.3, 6.4).

Таблиця 6.3 - Залежність променевої стійкості кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  від складу домішки.

Кристал:домішка	Концентрація $\text{Nd}^{3+}$ , ат.%	Променева стійкість $J_{th}$ , Дж/см <sup>2</sup>
$\text{PbMoO}_4$	-	58
$\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2\text{O}_3$	1,92	90
$\text{PbMoO}_4:\text{NdNbO}_4$	2,05	58
$\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	2,05	62
$\text{PbMoO}_4:\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$	2,05	28
$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$	1	55

Як видно із таблиці 6.3 найбільше значення променевої стійкості при приблизно однаковому вмісті Nd демонструє кристал, вирощений із розплаву  $\text{PbMoO}_4-\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Променева стійкість інших кристалів лежить в інтервалі 58-62 Дж/см<sup>2</sup>. Винятком є кристал  $\text{PbMoO}_4$ , активований  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ . Його променева стійкість складає 28 Дж/см<sup>2</sup>. Подальше підвищення вмісту Nd (домішка  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) знижує променеву стійкість кристалів (таблиця 6.4). Для кристала  $\text{PbWO}:\text{Nd}^{3+}$  спостерігали підвищення променевої стійкості приблизно

в 4 рази при активації  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ . У той же час, зміна концентрації Nd з 0,48 до 0,55 ат.% не впливає на величину променевої стійкості кристалів (таблиця 6.4).

Таблиця 6.4 - Залежність променевої стійкості кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  від концентрації  $\text{Nd}^{3+}$ .

Кристал:домішка	Концентрація $\text{Nd}^{3+}$ , ат.%	Променева стійкість $J_{\text{th}}$ , Дж/ см <sup>2</sup>
$\text{PbMoO}_4$	-	58
$\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	2,05	62
$\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	3,08	31
$\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	5,9	35
$\text{PbMoO}_4:\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	7,7	28
$\text{PbWO}_4$	-	10
$\text{PbWO}_4:\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$	0,48	41
$\text{PbWO}_4:\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$	0,55	41

Таким чином, в результаті оптимізації технологічних умов вирощування удосконалених кристалів з мінімальною концентрацією дефектів були вирощені монокристали із розплаву  $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{O}_3$  зі значеннями променевої стійкості 90 Дж/см<sup>2</sup>. Ці кристали містять один тип активаторного центру. Променева стійкість кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , які мають два та більше активаторних центрів, та до складу яких входять співактиватори (Nb і Na) знаходиться в інтервалі 25-60 Дж/см<sup>2</sup> (активація домішками  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ , і  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ). Для кристалів  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  трансформація активаторного центру не впливає на величину променевої стійкості.

З урахуванням отриманих даних щодо спектрально-кінетичних та інших характеристик вибрані оптимальні умови вирощування та оптимізовано склад кристалів для виготовлення активних елементів ВКР лазерів. Параметри отриманих кристалів приведені у порівнянні з комерційними зразками ВКР-матеріалів (табл. 6.3) [104].

Таблиця 6.6- Порівняльні характеристики ВКР-кристалів.

Кристал	Прозорість, мкм	Раманівський зсув, см <sup>-1</sup>	Максимальні розміри, мм	Переваги та недоліки
*Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35 - 1,8	1048	10x10x100	гігроскопічний, одна функція ВКР
*KGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,35 - 5,5	901, 768	10x10x80	негігроскопічний, фазовий перехід, дві функції - генерація та ВКР, технологічний цикл 25-30 діб
PbMoO <sub>4</sub>	0,35 - 5,5	869	Ø - до 60; довжина – до 200	негігроскопічний, дві функції-генерація та ВКР, технологічний цикл 4-6 діб
PbWO <sub>4</sub>	0,35 - 5,5	904	Ø - до 60; довжина – до 200	негігроскопічний, дві функції-генерація та ВКР, технологічний цикл 4-6 діб

\* - Продукція фірми «EKSMA OPTICS», Литва.

Кристали PbMoO<sub>4</sub>:Nd і PbWO<sub>4</sub>:Nd, отримані в оптимальних умовах, були передані розробникам лазерних систем і на них створені макети лазерів з характеристиками, які були на рівні з комерційним кристалом KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Nd. Для лазерних елементів PbMoO<sub>4</sub>:Nd і PbWO<sub>4</sub>:Nd при накачуванні олександритовим лазером був отриманий диференціальний ККД, рівний 50-55%. [5].

При переході до дрібносерійного виробництва лазерних елементів із кристалів PbMoO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> і PbWO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> повстають ряд додаткових труднощів. Так, якщо на стадії вирощування існує проблема отримання кристалів без

механічних напружень з мінімальною кількістю дефектів структури, то при виготовленні елементів спостерігається невисокий вихід придатних елементів із-за розтріскування кристалів при механічній обробці, порізці і шліфуванні поверхонь елементів.

Тому задача підвищення загального технологічного виходу кристалів при їх виробництві в дисертаційній роботі вирішена комплексно різними шляхами: удосконаленням апаратури для вирощування кристалів, оптимізацією технологічних режимів, вибором оптимальних складів розплавів, активаторів і співактиваторів для вирощування кристалів .

Автром було розроблено технологію вирощування кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  із розплавів, яка є більш високопродуктивною в зрівнянні з розчин-розплавною, яка застосовується для кристалів  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ , де тривалість технологічного циклу складає – 30 днів. Розробленим методом можна виростити протягом 5-6 днів кристали  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  діаметром 25-30 мм і довжиною 120 – 200 мм. Застосування запропонованих технічних рішень в дисертації дало змогу виготовляти із одного кристала 6-8 елементів діаметром 4-5 мм довжиною 50-80 мм.

Таким чином на основі проведених технологічних експериментів був розроблений технологічний регламент вирощування кристалів  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , який забезпечував в середньому технологічний вихід продукції 65-70%.

### 6.3 Висновки до розділу 6

На основі даних РСА, імпедансної спектроскопії та спектрально-кінетичних характеристик кристалів запропоновані моделі активаторних центрів в кристалах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  і  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ .

1. Для кристала  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , активованого  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  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  $3^x$  послідовно з'єднаних RC-ланцюгів з великими електричними опорами. Загасання люмінесценції цього активаторного центру характеризується моно-експоненційною кривою з  $\tau = 255$  мкс.

2. Для кристала  $PbMoO_4:Nd^{3+}$ , активованого  $Nd_2(MoO_4)$  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  $E_{a1} = 0,24$ ,  $E_{a2} = 0,27$ ,  $E_{a3} = 0,37$ . Електрична схема заміщення має додатковий, по відношенню до кристалу який активовано за допомогою  $Nd_2O_3$ , RC-ланцюг. Параметри елементів RC-ланцюгів ЕСЗ цих кристалів значно відрізняються. Загасання люмінесценції активаторного центру кристала активованого  $Nd_2(MoO_4)$  характеризується двоекспоненційною кривою з постійними часу загасання люмінесценції  $\tau_1 = 523$  мкс і  $\tau_2 = 56$  мкс.

3. Для кристала  $PbMoO_4:Nd^{3+}$ , активованого  $NdNbO_4$  встановлено модель активаторного центру-  $(Nd_{Pb}^{3+})^+ + (Nb_{Mo}^{5+})^-$ . 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.

4. Для кристала  $PbMoO_4:Nd^{3+}$ , активованого  $NaNd(MoO_4)_2$ , встановлено існування двох активаторних центрів  $Na_{Pb}^+ + Nd_{Pb}^{3+}$  та  $6(Nd_{Pb}^{3+})^+ + V_{Mo}^{6-}$ .

В першому випадку надлишковий позитивний заряд неодиму в позиції свинцю компенсується негативним зарядом іона натрію, у другому - вакансіями молібдену. Наведені дипольні моменти характеризуються енергіями активації  $E_a=0,32$  та  $E_a=0,51$  eV. ЕСЗ складається з  $3^x$  РС-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.

5. Для кристалів  $PbWO_4:Nd^{3+}$ , активованих  $Nd_2(WO_4)_3$  встановлено трансформацію активаторного центра при збільшенні концентрації неодиму в кристалі  $2(Nd_{Pb}^{3+})^+ + V_{Pb}^{2-}$  з 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 збільшенні концентрації неодиму енергія активації наведених диполів змінюється з  $E_a=0,6$  на  $E_a=0,48$  eV. Кінетика загасання люмінесценції змінюється з моноекспоненційної з часом загасання  $\tau_1=625$  мкс (0,48 ат.%  $Nd^{3+}$ ) на двоекспоненційну -  $\tau_1=252$  мкс та  $\tau_2=868$  мкс. (0,55 ат.%  $Nd^{3+}$ ).



## 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:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  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  $\text{PbMoO}_4$  домішками  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$  променева стійкість кристалів, які мають два та більше активаторних центрів, та до складу яких входять співактиватори ( $\text{Nb}$  і  $\text{Na}$ ) знаходиться в інтервалі 25 -60 Дж/см<sup>2</sup> (концентрація Nd в кристалі 2,05 ат. %). При активації домішкою  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (1,92 ат.% Nd) формується один тип активаторних центрів та променева стійкість досягає 90 Дж/см<sup>2</sup>. 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  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$  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  $\text{Nd}^{3+}$  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 розплаву  $\text{PbMoO}_4\text{-NdNbO}_4$  встановлена їх відсутність.

4. Для кристала  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , активованого  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  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 моно-експоненційною кривою з  $\tau = 255$  мкс .

5. Для кристала  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , активованого  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  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  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Параметри елементів RC-ланцюгів ЕСЗ цих кристалів значно відрізняються. Загасання люмінесценції активаторного центру кристала активованого сполукою  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  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  $\text{NdNbO}_4$  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 двооекспоненційною 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  $2(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + \text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$  на  $(\text{Nd}_{\text{Pb}}^{3+})^+ + (\text{Nd}_{\text{W}}^{3+})^{3-} + (\text{V}_{\text{O}})^{2+}$ . При 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.%  $\text{Nd}^{3+}$ ) на двооекспоненційну -  $\tau_1 = 252$  мкс та  $\tau_2 = 868$  мкс (0,55 ат.%  $\text{Nd}^{3+}$ ).

Наприкінці автор вважає своїм обов'язком виразити подяку своїм колегам, співробітникам відділу лазерних і напівпровідникових кристалів Інституту монокристалів НАН України: науковому керівнику, доктору технічних наук Косміні Мирону Богдановичу; кандидату фізико-математичних наук Шеховцову Олексію Миколайовичу; науковому співробітнику Назаренко Борису Петровичу- за неоціненну допомогу і постійну увагу при виконанні цієї роботи.

Автор вдячний за неоціненну допомогу при проведенні експериментальних дослідів всім іншим співробітникам відділу лазерних і конструкційних кристалів Інституту монокристалів НАН України.

Окрім цього автор вважає своїм обов'язком виразити подяку своєму другу, кандидату технічних наук Шевченко Олександрю Юрійовичу за дружню підтримку, корисні поради і сприяння при виконанні цієї роботи.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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<sup>3+</sup> doped SrWO<sub>4</sub> as laser and nonlinear active crystals / A. Lupei, A. Achim, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, S. Nau // Rom. Journ. Phys.- 2009.- V. 54, № 9–10.- 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<sup>3+</sup>:SrWO<sub>4</sub>: 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.- № B 81.- P. 627-632.
5. Генерационные свойства ВКР-активных кристаллов молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Nd<sup>3+</sup> при селективной оптической накачке / Т. Т. Басиев, М. Е. Дорошенко, Л. И. Ивлева, В. В. Осико, М. Б. Космына, В. К. Комарь, Я. Шульц, Х. Елинков // Квантовая электроника-2006.- Т. 36, № 8.- С. 720–726.
6. 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.

7. 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 // *Металлофиз. новейшие технол.*- 2008.- Т. 30.- С. 459—466.
8. Influence of the dopant type on point defects in  $\text{PbMoO}_4$  crystals / Yu N Gorobets, IA Kaurova, GM Kuz'micheva, AN Shekhovtsov, VB Rybakov, A Cousson // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*- 2014.- V. 8, № 4.- P. 734-744.
9. Influence of growth conditions on structural parameters of scheelite  $\text{PbTO}_4$  (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.- V. 97.- P. 56-63.
10. 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 / Y.N. Gorobets, M. B. Kosmyna, A.P. Lucheckko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A. N. Shekhovtsov, D.Yu. Cugak // *Journal of Crystal Growth*- 2010.- V. 318, № 1.- P. 687-690.
11. Effect of doping method on the formation of charge-compensating defects in  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  crystals / Yu N Gorobets, MB Kosmyna, AP Lucheckko, BP Nazarenko, VM Puzikov, D Yu Sugak, AN Shekhovtsov // *Crystallography Reports*- 2012.- V. 57, № 7.- P. 962-966.
12. Influence of doping methods and  $\text{Nd}^{3+}$  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. 158-162.
13. Dependence of  $\text{PbMoO}_4$  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.

14. Рост Монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер // Мир- Москва- 1974.- 533 с.
15. Growth of large dimension BaWO<sub>4</sub> crystal by the Czochralski method / Wenwei Ge, Huaijin Zhang, Jiyang Wang, Junhai Liu, Xiangang Xu, Xiaobo Hu, Juan Li, Minhua Jiang // Journal of Crystal Growth- 2004.- V. 270, № 3-4.- P. 582-588.
16. Active raman media: SrWO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>, BaWO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>. Growth and characterization / I. S. Voronina, L. I. Ivleva, T. T. Basiev, P. G. Zverev, N. M. Polozkov // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials- 2003.- V. 5, № 4.- P. 887-892.
17. Crystal growth of BaMoO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3MoO<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2MoO<sub>3</sub> from molten salt solution by 'pulling seed' method / Tu Chen // Journal of Crystal Growth- 1973.- V. 20, № 1.- P. 29-37.
18. Lead tungstate scintillation crystal with increased light yield for the PANDA electromagnetic calorimeter / A. Borisevich, A. Fedorov, A. Hofstaetter, M. Korzhik, B.K. Meyer, O. Missevitch, R. Novotny // Nucl. Instr. and Meth.- 2005.- V. 537, № 1-2.- P. 101-104.
19. Optical Functions and Luminescence Quantum Yield of Lead Tungstate / I.N. Shpinkov, I.A. Kamenskikh, M. Kirm, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, A.N. Vasilev, G. Zimmerer // Phys. Stat. Sol.- 1998.- V. 170, № 1.- P. 167–173
20. First study of radiation hardness of lead tungstate crystals at low temperatures / P.A. Semenov, A.V. Uzunian, A.M. Davidenko et al. // Nucl. Instr. and Meth.- 2007.- V. A. 582, № 2.- P. 575–580.
21. Detection of the natural  $\alpha$  decay of tungsten / C. Cozzini, G. Angloher, C. Bucci, F. von Feilitzsch et al. // Phys. Rev.- 2004.- V. 70, № 6.- P. 604-606.
22. Feasibility study of PbWO<sub>4</sub> and PbMoO<sub>4</sub> crystal scintillators for cryogenic rare events experiments / F.A. Danevich, B.V. Grinyov, S. Henry, M.B. Kosmyna at al. // - 2010.- V. 622, № 3.- P. 608–613.

23. A scintillating bolometer for experiments on double beta decay / A. Alessandrello, V. Bashkirov, C. Brofferio, C. Bucci // *Physics Letters B*-1998.- V. 420, № 1-2.- P. 109–113.
24. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии / Т.Т. Басиев // *Физика твердого тела*- 2005.- Т. 47, № 8.- С. 1354-1358.
25. Пикосекундная генерация кристаллов  $KY(WO_4)_2:Nd^{3+}$  с частотой следования импульсов до 10 Гц / К. Андрюнас, Ю. Вишакас, В. Кабелка, И. В. Мочалов, А. А. Павлюк, В. Сырус // *ЖЭТФ*- 1985.- Т. 12, № 8.- С. 1733–1734.
26. ВКР наносекундных импульсов в кристалле  $KGd(WO_4)_2$  / В. А. Беренберг, С. Н. Карпухин, И. В. Мочалов // *Квант. электрон.*- .- Т. 14, № 9.- С. 1849–1850.
27. Laser and nonlinear properties of the potassium gadolinium tungstate laser crystal  $KGd(WO_4)_2:Nd^{3+}$ -(KGW:Nd) / Igor V. Mochalov // *Opt.Eng.*- 1997.- V. 36, № 6.- P. 1660-1669.
28. Introduction / Tasoltan T. Basiev, Richard C. Powell // *Optical Materials*-1999.- V. 11, № 4.- P. 301-306.
29. Physical, chemical and optical properties of barium nitrate Raman crystal / P.G. Zverev, T.T. Basiev, V.V. Osiko, A.M. Kulkov, V.N. Voitsekhovskii, V.E. Yakobson // *Optical Materials*- 1999.- V. 11, № 4.- P. 315-334.
30. Stimulated Raman scattering of laser radiation in Raman crystals / P.G. Zverev, T.T. Basiev, A.M. Prokhorov // *Optical Materials*- 1999.- V. 11, № 4.- P. 335-352.
31. Спектроскопия новых ВКР-активных кристаллов и твердотельные ВКР-лазеры / Басиев Т Т // *УФН*- 1999.- Т. 169.- С. 1149-1155.
32. Crystalline and Fiber Raman Lasers / Т. Т. Basiev, V. V. Osiko, А. М. Prokhorov, Е. М. Dianov // *Topics Appl. Phys.*- 2003.- V. 89.- P. 309-408.



33. Вынужденное комбинационное рассеяние в кристаллах щелочноземельных вольфраматов / П. Г. Зверев, Т. Т. Басиев, А. А. Соболев, В. В. Скорняков, Л. И. Ивлева, Н. М. Полозков, В. В. Осико // Квант. электрон.- 2000.- Т. 30, № 1.- С. 55-59.
34. Новые материалы для ВКР лазеров / Басиев Т. Т., Осико В. В. // Успехи химии- 2006.- Т. 75, № 10.- С. 939-955.
35. Пикосекундное вынужденное комбинационное рассеяние в кристаллах / // ЖЭТФ- 2004.- Т. 126, № 5.- С. 1073-1082.
36. Tetragonal vanadates  $YVO_4$  and  $GdVO_4$  – new efficient  $\chi(3)$ -materials for Raman lasers / Alexander A. Kaminskii, Ken-ichi Ueda, Hans J. Eichler, Yasuhiko Kuwano, Hikaru Kouta, Sergei N. Bagaev, Thomas H. Chyba, James C. Barnes, Gad M.A. Gad, Tomoyo Murai, Jianren Lu // Optics Communications- 2001.- V. 194, № 1-3.- P. 201-206.
37. Laser and self-Raman-laser oscillations of  $PbMoO_4:Nd^{3+}$   $PbMoO_4:Nd^{3+}$  crystal under laser diode pumping / Tasoltan T. Basiev, Sergey V. Vassiliev, Maxim E. Doroshenko, Vyacheslav V. Osiko, Vyacheslav M. Puzikov, and Miron B. Kosmyna // Optics Letters- 2006.- V. 31, № 1.- P. 65-67.
38. Multi-wave SRS oscillation in  $PbMoO_4$  and  $PbMo_{0.5}W_{0.5}O_4$  crystals under 18 picosecond laser pumping / T T Basiev, M E Doroshenko, S N Smetanin, M Jelínek, Jr., V Kubeček, H Jelínková, A N Shekhovtsov and M B Kosmyna // Laser Physics Letters- 2012.- V. 9, № 12.- P. 853-857.
39. ВКР-преобразование излучения с высокой средней мощностью в кристалле  $BaWO_4$  / Т. Т. Басиев, А. В. Гаврилов, В. В. Осико, С. Н. Сметанин, А. В. Федин и др. // Квантовая электроника- 2004.- Т. 34, № 7.- С. 649-651.
40. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел / А.А. Маненков, А.М.Прохоров // УФН- 1986.- Т. 148, № 1.- С. 179-211.

41. Laser induced breakdown of alkali-halide crystals / O. G. Gorshkov, Yu. K. Danileiko, A. S. Epifanov, V. A. Lobachev, A. A. Manenkov, A. V. Sidorin // ЖЭТФ- 1977.- V. 45, № 3.- P. 612-618.
42. Исследование лазерного разрушения кристаллов под действием излучения лазера на  $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$  ( $\lambda = 2,76$  мкм) / Г. В. Гомелаури, А. А. Маненков // Квантовая электроника- 1979.- Т. 6, № 1.- С. 45-48.
43. Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses / B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry // Phys. Rev. Lett.- 1995.- V. 74, № 20.- P. 2248-2263.
44. Эффективность различных механизмов лазерного разрушения / М.Ф.Колдунов, А.А.Маненков, И.Л.Покотило // Квант. электрон.- 2002.- Т. 32, № 7.- С. 623-628.
45. Statistical features of avalanche ionization of wide-gap insulators by laser radiation under conditions of shortage of initiating electrons / G. V. Gomelauri, A. S. Epifanov, A. A. Manenkov, and A. M. Prokhorov // ЖЭТФ- 1980.- V. 52, № 6.- P. 1193-1196.
46. Theory of avalanche ionization induced in transparent dielectrics by an electromagnetic field / A. S. Epifanov, A. A. Manenkov, and A. M. Prokhorov // ЖЭТФ- 1976.- V. 43, № 2.- P. 377-382.
47. Avalanche ionization induced in solid transparent dielectrics by strong laser pulses / A. S. Epifanov // ЖЭТФ- 1975.- V. 40, № 5.- P. 897-902.
48. X-Ray Diffraction Refinement of the Calcium Tungstate Structure / Allan Zalkin, David H. Templeton // Journal of Chemical Physics- 2004.- V. 40, № 2.- P. 501-504.
49. High-pressure structural study of the scheelite tungstates  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{SrWO}_4$  / Errandonea D., Pellicer-Porres J., Manjon F. J., Segura A. // Phys Rev.- 2005.- V. 72.- P. 174106-174111.
50. Введение в физику твердого тела / Ч.Киттель // Наука- Москва- 1978.- 789 с.

51. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А. А. Блистанов // Наука-Москва- 2000.- 433 с.
52. Radiation induced formation of color centers in  $\text{PbWO}_4$   $\text{PbWO}_4$  single crystals / M. Nikl and K. Nitsch at al. // *Jorn. Appl. Phys.*- 1997.- V. 82, № 11.- P. 5758-5763.
53. Observation of dipole complexes in  $\text{PbWO}_4:\text{La}^{3+}$  single crystals / Baoguo Han, Xiqi Feng, Guanqin Hu, Pingchu Wang, and Zhiwen Yin // *Jorn. Appl. Phys.*- 1998.- V. 84, № 5.- P. 2831-2842.
54. Impedance spectroscopy analysis of La-doped  $\text{PbWO}_4$  single crystals / // *Jorn. Appl. Phys.*- 2003.- V. 93, № 1.- P. 421-425.
55. Doping mechanism of antinomy in  $\text{PbWO}_4$  / Wensheng Li, Tong B. Tang // *Jorn. Appl. Phys.*- 2002.- V. 91, № 1.- P. 136-139.
56. Verification of Interstitial Oxygen in  $\text{Gd}:\text{PbWO}_4$  / Hong-Wei Huang, Zuo-Guang Ye<sup>1</sup>, Ming Dong<sup>1</sup>, Wen-Liang Zhu and Xi-Qi Feng // *Jpn. Journ. Appl. Phys.*- 2002.- V. 41, № 6B.- P. L713-723.
57. Optical spectroscopy of  $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  single crystals / Francesco Cornacchia, Alessandra Toncelli, Mauro Tonelli, Enrico Cavalli, Enrico Bovero, Nicola Magnani // *J. Phys.: Condens. Matt.*- 2004.- V. 16, № 39.- P. 6867-6873.
58. Multicenter structure of the optical spectra and the charge-compensation mechanisms in  $\text{Nd}:\text{SrWO}_4$   $\text{Nd}:\text{SrWO}_4$  laser crystals / A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, and A. Achim // *J. Appl. Phys.*- 2008.- V. 104, № 8.- P. 2835-2840.
59. The effects of Nd impurity on the optical, dielectric and electrical properties of  $\text{PbWO}_4$  single crystals / Weifeng Li, H. Huang, X.Feng // *Phys.Stat.Sol*- 2005.- V. 202, № 13.- P. 2531-2536.
60. Characteristics of the optical absorption edge and defect structures of  $\text{La}^{3+}$ -doped  $\text{PbWO}_4$  crystals / Weifeng Li, Xiqi Feng, Yanlin Huang // *Phys: Condens. Mater.*- 2004.- V. 16, № 8.- P. 1325-1330.

61. The influence of defect states on scintillation characteristics of  $\text{PbWO}_4$  / S. Baccaro , P. Boháček , A. Cecilia , I. Dafinei at al. // Radiat. Eff. Defects Solids- 1999.- V. 150, № 1-4.- P. 15-19.
62. Influence of  $\text{La}^{3+}$ -Doping on Radiation Hardness and Thermoluminescence Characteristics of  $\text{PbWO}_4$  / S. Baccaro, P. Bohacek, B. Borgia, A. Cecilia, I. Dafinei at al. // Phys. Stat. Sol. (A)- 1997.- V. 160, № 2.- P. R5-R6.
63. Observation of dipole complexes in  $\text{PbWO}_4:\text{La}^{3+}$   $\text{PbWO}_4:\text{La}^{3+}$  single crystals / // Appl. Phys.- 1998.- V. 84, № 5.- P. 2831-2839.
64. Trapping and emission centers in  $\text{PbWO}_4$  and  $\text{CaWO}_4$  crystals / S. Baccaro, P. Bohacek, S. Croci at al // Radiation Effects and Defects in Solids- 1999.- V. 150.- P. 53-57.
65. Impedance Spectroscopy Analysis of Doped  $\text{PbWO}_4$  Single Crystals / Hongwei Huang, Wensheng Li, Xiqi Feng, Pingchu Wang // Phys. Stat. Sol. (A)- 2001.- V. 187, № 2.- P. 563–567.
66. Verification of Interstitial Oxygen in  $\text{Gd}:\text{PbWO}_4$  / Hong-Wei Huang, Zuo-Guang Ye, Ming Dong, Wen-Liang Zhu, Xi-Qi Feng // J. Journ. Appl. Phys.- 2002.- V. 41(2), № 6B.- P. 713-715.
67. Элементы структурного анализа. Часть 2. Рекомендации к использованию метода Ритвельда для обработки дифракционных данных / Филонова Е.А. // Методические указания для студентов химического факультета- Екатеринбург- 2005.- 35 с.
68. Элементы структурного анализа. Метод FULLPROF как один из методов обработки дифракционных данных / Филонова Е.А. // Методические указания для студентов химического факультета- Екатеринбург- 2005.- 35 с.
69. Reitveld analysis of X- Ray and neytron powder diffraction patterns / Young R. A., Sakthivel A., Moss T.S., Paiva- Santos C.O. // Users guide to program DBWS-9411 - March 1995.- 30 с.

70. WinGX is a suite of Microsoft Windows™ programs for the processing, solution, refinement and publication of single-crystal diffraction data / Farrugia L. J. // *Appl.Cryst.*- 1999.- V. 32.- P. 837-838.
71. Терморегулятор прецизионный программный РИФ-101 техническое описание и инструкция по эксплуатации - 1985.- 30 с.
72. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Сканави Г.И. // - Москва-Ленинград- 1945.- 500 с.
73. Impedance spectroscopy theory experiment and applications / ed.by Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald // A John Wiley and Sons, Inc., Publication- Hoboken, New Jersey- 2005.- 595 с.
74. Спектроскопия люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин // Недра- Москва- 1975.- 327 с.
75. Hypersensitive Transitions in Rare-Earth Ions / B.R. Judd // *J. Chem. Phys.*- 1966.- V. 44, № 2.- P. 839-842.
76. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er<sup>3+</sup> ions in alkali-metal borate glasses / S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga, T. Hanada // *Phys. Rev.*- 1992.- V. 46, № 6.- P. 3305-3312.
77. Effect of modifier ions on the covalency of Nd<sup>3+</sup> ions in cadmium borate glasses / V.V. Ravi Kanthumar, A.K. Bhatnagar // *Opt. Mater.*- 1998.- V. 11, № 1.- P. 41-45.
78. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / Агранович В.М., Галанин М. Д. // Наука- Москва- 1978.- 384 с.
79. Quantum yields of selective and non-selective luminescence in solid solutions / Burshtein A. I. // *J.Lumin.*- 1985.- V. 34, № 4.- P. 201-209.
80. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах / Бурштейн А. И. // *УФН*- 1984.- Т. 143, № 4.- С. 553-600.
81. Безизлучательный перенос энергии электронного возбуждения / Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т. А. // Наука- Ленинград- 1977.- 311 с.

82. Основы оптики / Борн М., Вольф Э. // Наука- Москва- 1973.- 720 с.
83. Основы оптической кристаллографии / Шубников А.В. // Академия Наук СССР- Москва- 1958.- 207 с.
84. Определение кристаллов под микроскопом / Стойберг Р., Морзе С. // Мир- Москва- 1974.- 285 с.
85. Термические методы анализа / Уэндландт У. // Мир- Москва- 1978.- 530 с.
86. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. // МГУ- Москва- 1987.- 190 с.
87. Термоаналитические методы исследования / Майорова А.Ф. // Соросовский образовательный журнал- 1998.- Т. 10.- С. 50-54.
88. Термография методические указания к лабораторной работе / Пименова Л.Н. // Изд-во Архит.- строит. ун-та- Томск- 2005.- 19 с.
89. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н. // АН СССР ИОНХ им. Н. С. Курнакова- Москва- 1961.- 685 с.
90. Introduction to dislocations / Hull D., Bacon D.J. // Butterworth-Heinemann- Oxford- 2011.- 257 с.
91. Principles of fracture mechanics / R.J.Sanford // Prentice Hall- New Jersey- 2003.- 404 с.
92. The effect of growth rate on the defect structure and dielectric properties of TGS single crystals / 4. Z. Malek, M. Pokkarova, J. Strajblova and J. Janta // Phys. Stat. Sol.- 1972.- V. 11, № 1.- P. 195-206.
93. Автоматизация процессов роста кристаллов / С.Ф. Бурачас, П.Е. Стадник, Б.Л. Тиман // НИИТЭХИМ- Москва- 1984.- 74 с.
94. Физические и физико-химические процессы, сопровождающие синтез шихты, выращивание и отжиг кристаллов в различных средах. I. Твердофазный механизм формирования микрогетерогенной фазы в

- кристаллах / Габрелян В. Т., Грунский О. С., Гукасов А. А. и др. // Кристаллография- 2005.- Т. 50, № 2.- С. 363-371.
95. Физические и физико-химические процессы, сопровождающие синтез шихты, выращивание и отжиг кристаллов в различных средах. III. Способы управления формой фронта кристаллизации / Габрелян В. Т., Грунский О. С., Гукасов А. А. и др. // Кристаллография- 2005.- Т. 50, № 4.- С. 756-760.
96. Свойства неорганических соединений/Справочник / Ефимов А. И. и др. // Химия- Ленинград- 1983.- 392 с.
97. Давление и состав пара над окислами химических элементов / Е.К.Казенас, Д.М.Чижиков // Наука- Москва- 1976.- 342 с.
98. Phase relations in the system  $PbO-WO_3$  / Luke L., Chang Y. // J. American Ceramic Society- 1971.- V. V.54, №7 .- P. 357-358.
99. Особенности процесса выращивания монокристаллов  $PbWO_4:Nd^{3+}$  и  $PbMoO_4:Nd^{3+}$  / Т. Т. Басиев, В. Н. Баумер, Ю. Н. Горобец, М. Е. Дорошенко, М. Б. Космына, Б. П. Назаренко, В. В. Осико, В. М. Пузиков, А. Н. Шеховцов // Кристаллография- 2009.- Т. 54.- С. 741-745.
100. Влияние вида легирующей примеси на точечные дефекты в кристаллах  $PbMoO_4$  / Ю.Н. Горобец, И. А. Каурова, Г. М. Кузьмичева и др. // Поверхность- 2014.- № 8.- С. 3-13.
101. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / Shannon R.D. // Acta cryst. A- 1976.- V. 32, № 6.- P. 751-767.
102. Growth of  $PbWO_4:MeF_2$  ( $MeF_2 = PbF_2, BaF_2$ ) single crystals and their properties / V.N. Baumer, Yu. N. Gorobets, O.V. Zelenskaya, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov // Crystallography Reports- 2008.- V. 53, № 7.- P. 1252-1255.
103. Технологические аспекты процессов выращивания оксидных кристаллов для ВКР-лазеров. сб. Кристаллические материалы для фотоники / М.Б.

Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов // ИМК-Харьков  
— 2008. - с.146-187.

104. Вынужденное комбинационное рассеяние в приложении источников полуторамикронного излучения / И.В.Безносенко, Ю.П.Мачехин // Прикладная радиоэлектроника — 2014. -Т.13, № 4. - С.406-419.



**Список публікацій за темою дисертації**

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. 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 //Металлофиз. новейшие технол.- 2008.- т. 30. -С. 459—466.

3. Influence of the dopant type on point defects in  $\text{PbMoO}_4$  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. 734-744.

4. Influence of growth conditions on structural parameters of scheelite  $\text{PbTO}_4$  (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. 56–63.

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. 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. 962–966.

7. Influence of doping methods and  $\text{Nd}^{3+}$  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.158-162.

8. Dependence of  $\text{PbMoO}_4$  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 конференцій, відомості про апробацію результатів дисертації**

1. В.Н.Баумер, Ю.Н.Горобец, М.Б.Космына, Б.П.Назаренко, В.М.Пузи́ков, 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.Пузи́ков, Д.Ю.Сугак, А.Н.Шеховцов. Влияние способа активации на образование зарядокомпенсирующих дефектов в кристаллах  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Тезисы 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.Пузи́ков, А.Н.Шеховцов, Г.М.Кузьмичева, И.А.Каурова, В.Б.Рыбаков, А.Gousson. Зависимость диэлектрических характеристик кристаллов  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  от условий выращивания. Тезисы 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  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}$  and  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}$  single crystals. Abstracts Book of 17<sup>th</sup> 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  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  single crystals. Abstracts Book of the VII International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics”, Ukraine, Kharkov, 6-10 June. - 2016. – P. 174.

Додаток В

ФОТО КРИСТАЛІВ І ЛАЗЕРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

ВОЛЬФРАМАТУ і МОЛІБДАТУ СВИНЦЮ

$PbWO_4$ ,  $PbMoO_4$  ДЛЯ ВКР ЛАЗЕРІВ

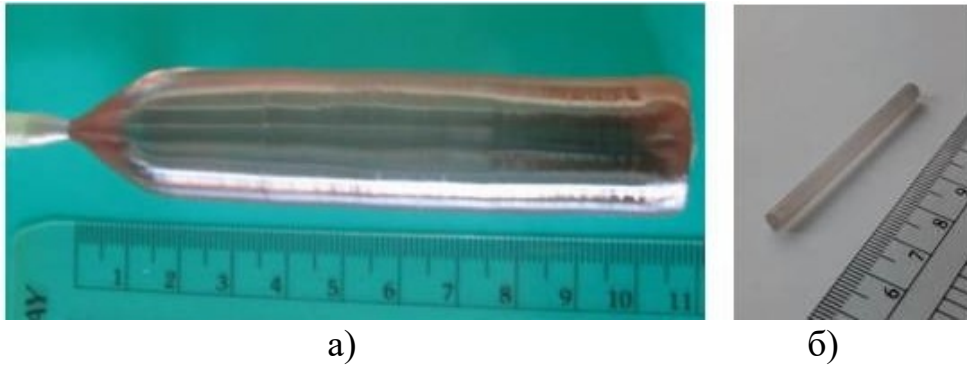


Рисунок 1. Фотографії кристала  $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}$  (а) та лазерного елемента (б).

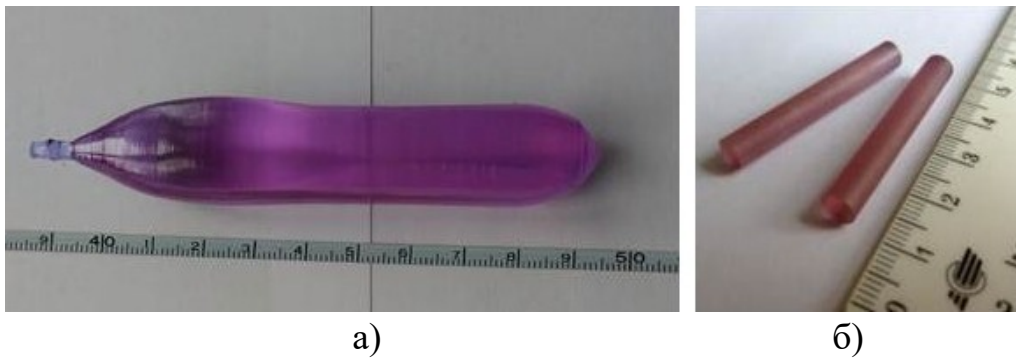


Рисунок 2. Фотографії кристала та  $\text{PbWO}_4:\text{Nd}$  (а) та лазерних елементів (б).

## Додаток Г

### Лабораторний регламент № 73/10-16

«Вирощування монокристалів вольфрамату, молібдату свинцю та їх твердих розчинів для ВКР лазерів»

Інститут монокристалів НАН України  
61001, м. Харків, пр. Науки, 60;  
тел. (057)3410449, факс (057)3409343

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Директор Інституту  
монокристалів НАН України,  
доктор фіз.-мат. наук  
\_\_\_\_\_ І.М. Притула  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 р.

Лабораторний регламент № 73/10-16

«Вирощування монокристалів вольфрамату, молібдату свинцю та їх твердих  
розчинів для ВКР лазерів», розроблений по проєкту  
«Нові лазерні і нелінійно-оптичні середовища на основі кристалів подвійних  
боратів і твердих розчинів вольфраматів і молібдатів»

Науковий керівник проєкту,  
доктор технічних наук

М.Б. Космина

Термін виконання: 2016 р. – 2017 р.

Чинний до 2020 р.

Харків – 2017



## 1 ПРИЗНАЧЕННЯ ВИРОБІВ

Монокристали вольфрамату та молібдату свинцю, чисті та активовані неодимом, використовують для виготовлення активних елементів ВКР лазерів. Монокристали отримують витягуванням із розплаву на орієнтовану затравку (метод Чохральського).

## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ

Монокристали  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  – прозорі, тверді речовини, нерозчинні у воді, органічних розтворювачах, мало розчинні в лузі та неорганічних кислотах, плавляться конгруентно при температурі  $1140^\circ\text{C}$  та  $1060^\circ\text{C}$ , відповідно.

Таблиця 2.1. Параметри елементарної комірки кристалів  $\text{PbWO}_4$  і  $\text{PbMoO}_4$ .

	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
$\text{PbWO}_4$	5,46240(10)	12,04822(3)	359,423(5)	8,48
$\text{PbMoO}_4$	5,43657(3)	12,10948(9)	357,911(4)	6,9

Продукт не вибухобезпечний, не пожаробезпечний, токсичний при вдиханні дрібнодисперсного пилу або пару продуктів дисоціації (токсичність визначена по вихідних складових). Гранично-допустима концентрація (ГДК) не встановлена.

## 3 СИРОВИНА ТА МАТЕРІАЛИ

Вихідною сировиною для вирощування чистих та активованих монокристалів  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  та їх твердих розчинів  $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  є: окис вольфраму (VI) 99,95, окис молібдену 99,99, окис неодиму марка НО-Е, окис свинцю червоної модифікації 99,99. Основні матеріали і виробни з платини, які застосовуються в технологічному процесі, представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 Основні матеріали і вироби з платини, які застосовуються в технологічному процесі

Назва сировини, матеріалів	Нормативно-технічна документація, сорт, марка	Показники обов'язкові для перевірки	Регламентуючі норми з припустимими відхиленнями
1	2	3	4
Окис свинцю червоної модифікації	99,99	Зовнішній вигляд – цілісність упаковки	Відсутність інородних включень
Окис вольфраму	99,95	-	-
Окис неодиму	ОСТ 48-107-81, Марка НО-Е	-	-
Окис молібдену	99,99	-	-
Тигель Pt (I)	ТУ 48-1-445-83, Тип ТЦ 10056	Діаметр, мм Висота, мм Товщина, мм Вага, г	50±1 60±5 2±0.1 575±10
Екран платиновий (2)	Креслення	-	-
Мішалка платинова	Креслення	-	-
Ячейка для затравочного кристала (6)	Креслення	-	-
Затравочний кристал (7)	Креслення	-	-
Штифт (8)	Креслення	Д,мм, 1 мм	2.5±0.1 14±0.5
Шток затравкоудержувача	Креслення	Д,мм, 1 мм	100±0.1 180±0.1
Соляна кислота	ГОСТ 3118-77	-	-
Дистилірована вода	ГОСТ 6709-72	-	-
Вуглекислий натрій	ГОСТ 83-79, чда	Цілісність упаковки	-

#### 4 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Технологічний процес вирощування кристалів  $PbWO_4$ ,  $PbMoO_4$  і  $PbW_{1-x}Mo_xO_4$  ) включає: підготовку шихти, ріст і відпал кристалів. Кристали вирощуються з розплаву методом Чохральського на установках з індукційним

нагрівом (частота генератора  $\sim 8\text{кГц}$ ) в атмосфері воздуха із платинових тиглів. Схема кристалізаційного вузла представлена на рисунку 4.1.

Для вирощування чистих та активованих монокристалів  $\text{PbMoO}_4$  і  $\text{PbWO}_4$  слід використовувати вузол представлений на рис.4.1.

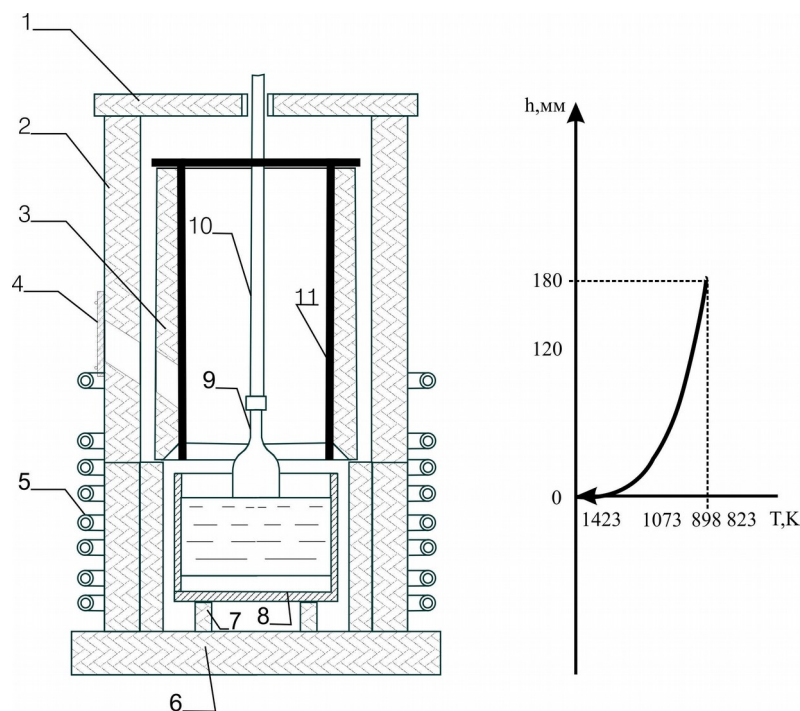


Рисунок 4.1- Схема кристалізаційного вузла для вирощування кристалів  $\text{PbMoO}_4$  (а) і  $\text{PbWO}_4$  (б), та крива розподілу температури у зоні росту: 1-3 - керамічні алундові екрани; 4-сапфірове скло; 5- індуктор; 6- алундова термоізолююча основа; 7-алундове кільце; 8- платиновий тигель з шихтою; 9- кристал; 10-шток; 11- платиновий екран (діафрагма або платиновий стакан).

Технологічний процес (схема) вирощування монокристалів чистих та активованих монокристалів  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  та їх твердих розчинів  $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  включає в себе наступні стадії:

- Підготовка тигля;
- Синтез шихти для вирощування чистих і активованих кристалів;

- Наплавлення тигля;
- Монтаж і установка затравкоудержувача з затравкою;
- Затравлення і ріст монокристала;
- Відрив монокристала і охолодження його до кімнатної температури.

#### 4.1. Підготовка тигля

Новий платиновий тигель 1 (тут і далі по змісту цифри відповідають позиційному номеру деталей відповідно до рис. 4.1) підрихтувати на металевій оправці, потім протягом однієї години протравити в розчині 50% соляної кислоти. Протравлений тигель промити у дистильованій воді і прожарити 20-30 хв. при температурі 700-1000°C.

Для повторного використання тигля, його слід звільнити від залишків закристалізованої шихти вилужуванням в розчині 40% вуглекислого натрію ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), після чого виконати такі ж операції як з новим тиглем. Тигель підрихтувати на металевій оправці молотком. Розмістити тигель в індукторі (2) ростової установки на підкладку (4) так, щоб вісь тигля співпала з віссю печі.

#### 4.2 Наплавлення тигля

Розрахувати з точністю не менше 0.001г необхідну для вирощування масу реактивів згідно реакції:



Провести монтаж високотемпературної печі для синтезу реактивів згідно схемі представленої на рисунку 4.2. При наплавленні тигля провести розрахунки маси реактиву, виходячи з умов створення  $\rightarrow \text{PbWO}_4$ , - 600г,  $\text{PbMoO}_4$  - 500г,  $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  в залежності від співвідношення вольфрам/молібден та з необхідною концентрацією домішки (неодиму).

Зважити розраховану масу реактивів з точністю не менше 0.01г на вагах відповідного класу точності.

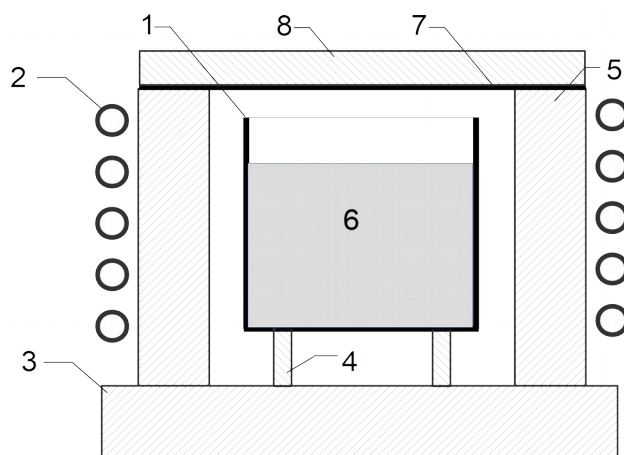


Рисунок 4.2 - Піч для наплавлення сировини: 1- тигель для наплавлення; 2- індуктор; 3 - алундова термоізолююча основа; 4 - алундове кільце; 5 - керамічний алундовий екран; 6- реактиви для синтезу; 7- платинова діафрагма; 8 - алундова термоізолююча кришка.

Завантажити реактиви (6) в тигель (1) тигель накрити платиновим екраном (7), а піч – кришкою (8). Відкрити подачу води для охолодження установки.

Почати нагрівання згідно з інструкцією по експлуатації ростової установки по такій програмі: до температури 700<sup>0</sup>С з швидкістю не більше 200 град/год; від 700 до 850<sup>0</sup>С – з швидкістю не більше 50 град/год; від 850 до 1140<sup>0</sup>С – зі швидкістю не більше 20 град/год.

Примітка. При доплавлені тигля швидкість нагрівання не повинна перевищувати 200 град/год.

В тигель додати нову порцію сировини і повторити процес нагрівання.

Виставити температуру в печі на 25+5 град вище температури кристалізації.

### 4.3 Монтаж і установка затравкоудержувача з затравочним кристалом

В платинову ячейку (1) (рис. 4.3) вставити затравочний кристал (2) та зафіксувати його за допомогою фіксатора (3). При допомозі штифта (4) ячейку з затравочним кристалом з'єднати з штоком механізму витягування/обертання. Попередньо затравкоудержувач повинен бути відцентрований цанговим затискувачем (на рисунку не показано). Дозволяється коливання затравкоудержувача не більше як 1 мм відносно центру.

Включити механізм обертання та виставити швидкість обертання – (30-40) об/хв.

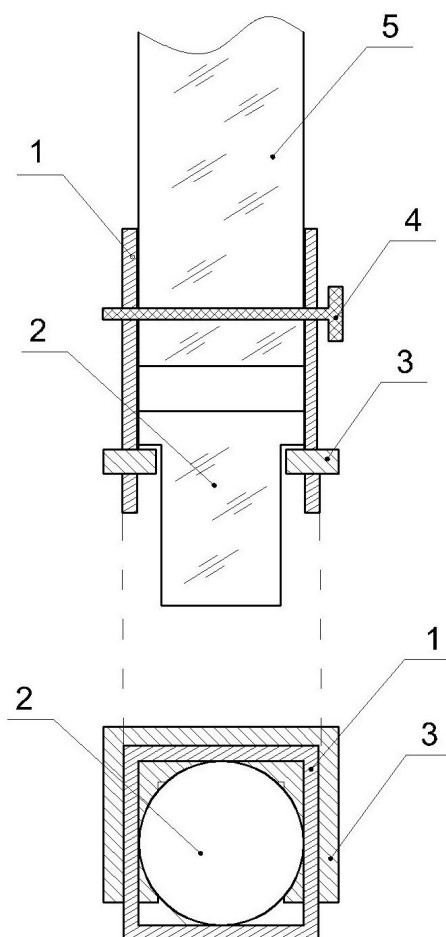


Рисунок 4.3- Схема кріплення затравки до штока: 1- ячейка затравкоутримувач (Pt); 2- затравка; 3- фіксатор затравки (Pt); 4- сапфіровий штифт; 5- шток механізму витягування/обертання.

#### 4.4 Затравлення та вирощування монокристала

Визначити основні установочні параметри згідно шкал приладів системи автоматичного управління (САУ) габаритами кристала по вазі згідно інструкції оператора для установки «Кристал 3М» або «Аналог»:

- 1) Поставити значення оптимальної геометрії кристала з розрахунку, що відношення поперечного зрізу тигля ( $S_t$ ) рівно 0,5;
- 2) Керуючись методичними вказівками “Інструкції по експлуатації регулятора розрахувати основні параметри кристала і технологічного процесу вибрати відповідні установчі технологічні параметри згідно таблиці 4.2. Експлуатаційні параметри блоків вибирають згідно “Інструкції” в залежності від режиму роботи;
- 3) Опустити затравку до контакту з розплавом;
- 4) Установити рівноважну температуру, спостерігаючи за процесом плавлення затравки візуально;
- 5) При допомозі системи керування процесом перевести в автоматичний режим згідно “Інструкції”. Увімкнути механізм витягування.

Таблиця 4.2- Установчі технологічні параметри для росту кристалів

Найменування параметрів	Значення параметра
Швидкість витягування, мм/год	2-5
Швидкість обертання, об./хв	20-30
Швидкість приросту ваги монокристала, г./год	1-5
Діапазон зважування маси, кг.	0,5-0,1

#### 4.5. Відокремлення монокристала від розплаву та його охолодження до кімнатної температури

При досягненні кристалом розрахункової довжини вимкнути автоматичний регулятор, відокремити кристал від розплаву, увімкнути механізм витягування, знизити температуру в печі до кімнатної температури зі швидкістю не більше як 70 град/годину. Зняти вирощений монокристал, для чого: зняти кришку(1) (рисунок 4.1), за допомогою механізму швидкого переміщення затравки (див. інструкцію по експлуатації) підняти кристал із ростового вузла, витягнути штіфт (4) (рисунок 4.3), відокремити ячейку із Pt (1) від штоку (5), алмазним диском, або надфілем відрізати вирощений кристал від затравки.

#### 5 НОРМИ ВИТРАТ СИРОВИНИ, МАТЕРІАЛІВ ТА ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ

Таблиця 5.1- Норми витрат сировини, матеріалів та електроенергії на 1 кг монокристалів  $PbWO_4$ ,  $PbMoO_4$  та їх твердих розчинів  $PbW_{1-x}Mo_xO_4$  (2 цикла вирощування)

Найменування сировини, матеріалів, електроенергії	Нормативно-технічна документація, марка, кваліфікація	Одиниця виміру	Норми витрат на одиницю продукції	
			Теоретич.	Планова
Окис неодиму (Ho-E)	ОСТ 48.200-81	кг	0,01	
Окис вольфраму		кг	0,650	
Окис молібдену		кг	0,620	
Окис свинцю		кг	0,650	
Вуглекислий кальцій		кг	0,543	
Платина (угар)	ТУ6-09-588-75,осч	г	0,855	
Дистильована вода	П <sub>л</sub> 99.98	л	0,155	
Етиловий спирт, ректифікований, технічний	ГОСТ 6709-72	л	3.0	
Соляна кислота	ГОСТ 183000-72	л	0,5	
Вуглекислий натрій	ГОСТ 3118-77	кг	0,1	
електроенергія	ГОСТ 83-79	кВт.год	2000	



## 6 КОРОТКА ХАРАКТЕРИСТИКА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА, СТИКАЮЧОЇ ВОДИ І ВИКИДІВ В ПОВІТРЯ

В таблиці 6.1 приведені дані про характеристику і норми утворення відходів при вирощуванні 1 кг монокристалів. Основний вид відходів – закристалізований розплав, який виймається з тигля після останнього вирощування. Втрати води і викиди в повітря відсутні.

Таблиця 6.1- Характеристика і норми утворення відходів при вирощуванні 1 кг монокристалів

Найменування відходів, склад, стадія утворення	Напрямок використання, спосіб очищення або ліквідації	Норми утворення, кг
Тверді відходи Кристали вольфрамату та молібдату свинцю та їх твердих розчинів отримані після 1-го циклу кристалізації	використання повторне	0,08
вилужуванням залишків розплаву в тиглі	промислові стоки	0,4
Рідкі відходи, розчин натрію вуглекислого після вилуження	нейтралізація	0,17
Розчин соляної кислоти	нейтралізація	
Газоподібні відходи	відсутні	

## 7 КОНТРОЛЬ ВИРОБНИЦТВА

Для контролю виробництва слід застосовувати дані таблиці 7.1 в якій приведені основні контрольні операції і стадії технологічного процесу.

Таблиця 7.1- Основні контрольні операції і стадії технологічного процесу

Найменування стадій процесу, місце взяття проби, вимірювання параметрів	Тривалість стадії, год	Чистота і спосіб контролю	Технічні показники і норми	Методи випробувань і способи контролю	Хто контролює
1	2	3	4	5	6
Підготовка платинового тигля	1,5-4,5	1 раз за 10 циклів вирощування наплавлення	Відсутність пошкоджень, забруднень	візуально	Оператор
Наплавлення і доплавлення тигля	3-4	1 раз за 10 циклів, доплав. перед кожним циклом	Відхилення від співпадіння вісі тигля і печі не більше 1 мм, при наплавленні	візуально	Оператор
Монтаж і установа затравкодержувача	0,5	перед кожним циклом	Коливання затравкодержувача не більше, як 1 мм	візуально	Оператор
Затравлення і ріст монокристала	100-120	кожний цикл вирощування	Швидкість росту кристала постійна (48 г/добу)	візуально	Оператор
Відокремлення монокристала і охолодження його до кімнатної температури		кожний цикл	Швидкість охолодження не більше 70 град/ год	візуально	Оператор

## 8 ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕЧНОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ПРИМІЩЕНЬ

Класифікація приміщень і установок по вибухо-пожежобезпеці: приміщення і установки по електрообладнанню не категоризуються. Категорія вибухобезпеки процесу згідно СНіП 11-90-81.

Таблиця 8.1- Аварійний стан виробництва, засіб його упередження і усунення

Вид аварійного стану виробництва	Межа допустимого значення параметрів	Дія персоналу по упередженню або усуненню аварійного стану
Вимикання електроструму	Більш як 1 хв.	Вимкнути електричне живлення, а через 3 год. водопостачання
Припинення подачі води	На короткий час, не більш, як 2-3 хв.	Вимкнути електроживлення
Вихід зі строю автоматичних регуляторів	Не встановлюється	Відокремити кристал від розплаву. Вимкнути електроживлення. Процес припинити.
Відрив монокристала	Не встановлюється	Процес припинити.
Замикання в електричних ланцюгах живлення і регулювання	Не встановлюється	Вимкнути електроживлення. Процес вирощування припинити.

## 9 ЗАХОДИ ПО ЗАБЕЗПЕЧЕННЮ БЕЗПЕЧНОЇ РОБОТИ

При вирощуванні чистих та активованих неодимом монокристалів молибдата і вольфрамата свинцю існує безпека враження електричним струмом, отримання опіків, механічних травм, отруєння, запалення обладнання.

Щоб уникнути ураження електричним струмом необхідно:

- Дотримуватись інструкцій по роботі на установках по вирощуванню кристалів, та інструкцій до приладів, які застосовуються в технологічному процесі;

- Не дозволяти виконувати роботи фахівцям, які не пройшли навчання та перевірку знань в встановленому порядку;
- На робоче місце біля електрообладнання постелити діелектричні коврики;
- До ремонту і обслуговуванню електрообладнання допускається тільки персонал, який пройшов навчання та має посвідчення;
- Забороняється доторкатися до оголених частин електрообладнання та проводів під струмом;
- Перед початком роботи необхідно перевірити наявність та цілісність заземлення;
- Не проводити роботи на не налагодженому обладнанні;
- Для того щоб не отримати термічних опіків необхідно:
- При наплавленні тигля завантаження шихти виконувати тільки при холодному кристалізаційному вузлі;
- Не доторкатися руками до нагрітого обладнання і тигля;
- Для того щоб запобігти механічних травм користуватися тільки справним інструментом, рихтовку тигля виконувати тільки на спеціальному верстаку.

Для того щоб запобігти отруєння необхідно:

Знати основні токсичні властивості сировини та готової продукції які наведені у таблиці 9.1

- Роботу проводити при наявності приточно-витяжній вентиляції;
- При завантаженні шихти, очистці тигля і камери вирощування, користуватися респіратором типу РУ-60М;
- На робочому місці знаходитись в спецодязі;
- Всі операції по відмиванню тигля і користуванні соляною кислотою, проводити у витяжній шафі, в захисних окулярах та гумових рукавичках.

Для забезпечення безпечної роботи при вирощуванні монокристалів необхідно:

- Знати пожежонебезпечні, вибухонебезпечні параметри матеріалів та сировини що застосовується (табл. 9.1-9.2)
- Дотримуватись технологічного регламенту, або лабораторної методики по вирощуванню;
- Проводити постійний контроль параметрів технологічного процесу, не залишати робоче місце;
- Пильно слідкувати за справністю обладнання та приладів;
- Про всі замічені порушення технологічного процесу невідкладно повідомити начальника відділу та застосувати заходи по їх усуненню.

Таблиця 9.1- Токсичні властивості сировини, готової продукції

Найменування сировини, готової продукції	Характеристика токсичності	Межа допустимої концентрації в повітрі, робочій зоні промислових виробництв або токсичні властивості аналогічно з розрахунком ОБУВ, мг/м <sup>3</sup>
1	2	3
Окис неодиму НО-У ОСТ 48-197-81	Пил діє на слизисту оболонку верхніх шляхів дихання, викликає пошкодження шкіри.	4 (ОБУВ ОСТ 48-200-81)
	При потраплянні в середину організму викликає зміну печінки, шкідливо діє на обмін речовин	
Окис свинцю	Пил викликає подразнення верхніх шляхів дихання, шкіри. При потраплянні в середину організму порушує роботу печінки, та білковий склад крові.	2 (ОБУВ ОСТ 48-197-81)

1	2	3
Окис вольфраму	Пил викликає подразнення верхніх шляхів дихання, шкіри.	6
Окис молібдену	Пил викликає подразнення верхніх шляхів дихання, шкіри. При потраплянні в середину організму порушує роботу печінки, та білковий склад крові.	6
Вуглекислий кальцій	При вдиханні довгий час, спостерігається захворювання верхніх шляхів дихання	2
Вуглекислий натрій	При вдиханні довгий час, спостерігається захворювання верхніх шляхів дихання	2
Соляна кислота	Хронічні отруєння викликають катарити шляхів дихання, руйнування зубів, шкіри.	5

Таблиця 9.2- Пожежо-вибухонебезпечні та токсичні властивості сировини

Найменування Сировини, готової продукції	Температура, °С			Межа запалювання, об'ємна доля, %		Характеристика токсичності	Межа допустимої концентрації в повітрі, робочій зоні промислових виробництв або токсичні властивості аналогічно з розрахунком ОБУВ, мг/м <sup>3</sup>
	сполоху	Запалювання	Самозапалювання	Нижня межа	Верхня межа		
Етиловий спирт	13	-	356	11	41	Токсичний, пошкоджує центральну нервову систему	1000 (парі)

## 10 ПЕРЕЛІК ОBOB'ЯЗKOBИХ ІНСТРУКЦІЙ

1. Інструкція по техніці безпеки, протипожежній безпеці і промисловій санітарії для дільниці по вирощуванню монокристалів.
2. Інструкція по техніці безпеки, протипожежній безпеці при транспортуванні, збереженні та роботі з балонами, наповненими газами під тиском .
3. Інструкція по експлуатації установок «Кристал 3М» та «Аналог»
4. Основні правила безпечної роботи в хімічній і електротехнічній промисловості.

Головний інженер  
Старший науковий  
співробітник, канд.  
фіз.-мат. наук




О.І. Верещак



О.М. Шеховцов

Провідний інженер



Ю. М. Горобець