

Учреждение Российской академии наук
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН

На правах рукописи

Голошумова Алина Александровна

Новые кристаллы стронцийсодержащих галогенидов: поиск, выращивание и исследование их структуры и функциональных свойств.

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Исаенко Людмила Ивановна

Новосибирск, 2015

Введение	4
Глава 1. Анализ функциональных свойств кристаллов стронцийсодержащих галогенидов на базе литературных данных и выбор объектов исследования	8
1.1. Стронций в природе.	8
1.1.1. Стронцианит.	9
1.1.2. Целестин.	11
1.2. Функциональные кристаллы на основе Sr-содержащих галогенидов.	12
1.2.1. Сцинтилляционные кристаллы.	13
1.2.2. Нелинейно-оптические кристаллы.	25
1.3. Метод выращивания кристаллов галогенидов.	32
1.4. Образование дефектов в кристаллической структуре и их влияние на свойства кристаллов.	38
1.5. Выводы к Главе 1.	44
Глава 2. Техника экспериментов и методики исследований кристаллов	48
2.1. Синтез и выращивание кристаллов Sr-содержащих галогенидов.	48
2.1.1. Синтез и выращивание кристаллов $\text{SrI}_2\text{:PЗЭ}$.	48
2.1.2. Синтез и выращивание кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$.	57
2.1.3. Синтез и выращивание кристаллов SrMgF_4 .	59
2.2. Исследование структуры полученных Sr-содержащих галогенидов (РФА и РСА).	60
2.2.1. Рентгенофазовый анализ.	60
2.2.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов.	61
2.3. Исследования свойств полученных кристаллов Sr-содержащих галогенидов.	62
2.3.1. Исследования свойств кристаллов $\text{SrI}_2\text{:PЗЭ}$.	62
2.3.2. Исследования свойств кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$.	64
2.3.3. Исследования кристаллов SrMgF_4 .	65
Глава 3. Выращивание и исследование кристаллов стронцийсодержащих галогенидов	70
3.1. Результаты исследований кристаллов $\text{SrI}_2\text{:PЗЭ}$.	72
3.1.1. Свойства кристаллов $\text{SrI}_2\text{:Eu}^{2+}$	72
3.1.2. Свойства кристаллов $\text{SrI}_2\text{:Nd}^{3+}$.	80
3.1.3. Свойства кристаллов $\text{SrI}_2\text{:Pr}^{3+}$ и $\text{SrI}_2\text{:Pr}^{3+}/\text{Na}^+$.	83

3.2. Свойства кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$.	86
3.3. Свойства кристаллов SrMgF_4 .	93
Основные результаты и выводы	110
Литература	111

Развитие современных технологий во многом зависит от материалов, на основе которых они создаются. В качестве рабочих тел множества оптических приборов используются кристаллы, обладающие определенными функциональными свойствами. С ростом потребностей в высокотехнологичных приборах растут и требования к ним. Поэтому существует постоянная необходимость поиска новых, более эффективных кристаллических материалов. Получение новых кристаллов и их исследование важно и для развития фундаментальных научных представлений о различных физических свойствах твердых тел, типов структурного беспорядка, фазовых переходов различной физической природы, а также путей управления характеристиками, на базе установленных закономерностей влияния состава и структуры кристаллов на их свойства.

Кристаллы галогенидов представляют интерес как функциональные материалы для различного рода применений, поскольку обладают такими характеристиками как прозрачность в широкой области спектра и высокая устойчивость к оптическим повреждениям.

В современных условиях одна из важнейших задач заключается в получении новых эффективных материалов-сцинтилляторов для регистрации ионизирующего излучения. На сегодняшний день наиболее эффективным сцинтилляционным кристаллом является $\text{SrI}_2:\text{Eu}$. Он обладает наилучшими сцинтилляционными характеристиками, однако большое время затухания ограничивает его применение, поэтому интерес представляет исследование особенностей процесса легирования этих кристаллов разными ионами РЗ и оптимизация свойств. Преимущество Sr -содержащих кристаллических структур в том, что ионы стронция легко замещаются ионами большинства РЗЭ. Но гигроскопичность иодидов является серьезным недостатком. В связи с этим целесообразно исследовать стронцийсодержащие соединения более устойчивых бромидов.

Наряду с необходимостью получения эффективных сцинтилляторов в настоящее время остро стоит проблема наличия материалов для преобразования лазерного излучения в вакуумно-ультрафиолетовом (ВУФ) и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах. Такой материал должен иметь широкий диапазон прозрачности, высокую устойчивость к оптическим повреждениям. Кристаллы фторидов являются перспективными материалами, поскольку обладают такими свойствами. Как правило, кристаллы, прозрачные в коротковолновой области, имеют низкие коэффициенты нелинейности. Эффективное преобразование можно получить на кристаллах-сегнетоэлектриках. SrMgF_4 может быть перспективным нелинейно-оптическим материалом для преобразования в ВУФ-УФ области спектра. Однако на сегодняшний день

проблемой является получение кристаллов высокого оптического качества, и вопрос о сегнетоэлектрической природе SrMgF_4 остается открытым.

Цель работы:

поиск и получение новых кристаллов стронцийсодержащих галогенидов, установление влияния их структурных особенностей на функциональные свойства.

Основные задачи исследований:

- ◇ на основании анализа особенностей кристаллической структуры и свойств известных минералов и искусственно выращенных кристаллов галогенидов и стронцийсодержащих соединений обосновать выбор потенциальных функциональных кристаллических материалов
- ◇ разработать оптимальную методику синтеза и выращивания и получить кристаллы $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$, SrMgF_4
- ◇ исследовать кристаллические структуры и с применением комплекса методов для отдельных кристаллов установить наличие фазовых переходов, изучить особенности процессов легирования ионами PЗЭ
- ◇ определить основные свойства и оценить перспективность использования исследуемых кристаллов стронцийсодержащих галогенидов для конкретных применений

Защищаемые положения:

- ◇ Вариации состава $\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}$ позволяют управлять спектроскопическими характеристиками кристалла, в частности, легирование матрицы SrI_2 ионами PЗЭ^{3+} приводит к значительному сокращению времени затухания относительно $\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}^{2+}$, при этом неизовалентное замещение $\text{Sr}^{2+} \leftarrow \text{PЗЭ}^{3+}$ более эффективно при наличии содопанта – иона щелочного металла (Na^+), выступающего в качестве компенсатора заряда.
- ◇ Найдено соотношение компонентов в системе $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ при котором образуется соединение SrPb_3Br_8 со структурой типа Pnma . Выращенный кристалл характеризуется высокой плотностью (6.242 г/см^3), широким диапазоном прозрачности и шириной запрещенной зоны 3.20 эВ .
- ◇ Кристаллы SrMgF_4 претерпевают несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода со сменой симметрии $\text{P}2_1 \rightarrow \text{Cmc}2_1$. Установлена связь типа кристаллической структуры фаз с шириной запрещенной зоны и коэффициентом нелинейности.

Научная новизна и практическая значимость:

- ◇ Разработаны методики получения и выращены новые кристаллы двойных ($\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$) и тройных $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$, SrMgF_4 стронцийсодержащих галогенидов.
- ◇ Показано, что введение в матрицу SrI_2 ионов PЗЭ^{3+} позволяет значительно сократить время затухания относительно PЗЭ^{2+} , что позволит расширить области применения данного кристалла.
- ◇ Впервые найдено соединение получен SrPb_3Br_8 в системе $\text{SrBr}_2\text{-PbBr}_2$, выращен монокристалл, определен его состав и исследована структура, установлен диапазон прозрачности и определена ширина запрещенной зоны.
- ◇ Впервые для кристаллов SrMgF_4 экспериментально подтверждено наличие фазового перехода, установлена его температура, определены структуры низкотемпературной и высокотемпературной фаз, диапазон прозрачности, оценены коэффициенты нелинейности для обеих фаз. Показано, что в случае реализации периодической структуры кристаллы SrMgF_4 могут использоваться в качестве нелинейно-оптического материала для преобразования когерентного излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

Личное участие автора в получении результатов:

- ◇ Основу диссертации составляют исследования, проведенные в период с 2009 по 2015 гг. Лично автору принадлежит критический анализ литературы и обоснованный выбор объектов исследования, а также вклад в разработку методик синтеза и очистки исходных реагентов, выполнение экспериментов по выращиванию кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$, SrMgF_4 и исследование их кристаллической структуры и свойств. Ряд инструментальных исследований и теоретических расчетов, трактовка результатов проведены совместно с В.М. Пашковым, С.И. Лобановым, Д.Ю. Наумовым, Ю.В. Шубиным, А.П. Елисеевым, И.Н. Огородниковым, С.В. Мельниковой, А.А. Томиленко.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях:

- ◇ 7 семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2 февраля 2010 г.
- ◇ XLIX МНСК «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, Россия, 16 – 20 апреля 2011 г.
- ◇ 50-я юбилейная МНСК «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, Россия, 13 – 19 апреля 2012 г.
- ◇ Конференция стран СНГ по росту кристаллов, Харьков, Украина, 1 – 5 октября 2012 г.

- ◇ ASIA-PACIFIC ACADEMY OF MATERIALS TOPICAL SEMINAR, Novosibirsk, Russia, 28 - 30 august 2012.
- ◇ 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), Warsaw, Poland, 11-16 august, 2013.
- ◇ II Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (МИССФМ-2013), Новосибирск, Россия, 21-25 октября 2013 г.
- ◇ Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013», Москва, Россия, 28 октября – 2 ноября 2013 г.
- ◇ Шестая международная конференция «КРИСТАЛЛОФИЗИКА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ», Москва, Россия, 26 – 28 мая 2015 г.

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 8 статей, 7 из которых в рецензируемых научных отечественных и зарубежных периодических научных изданиях, 2 статьи в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР в лаборатории роста кристаллов № 447 ИГМ СО РАН при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34. Некоторые исследования выполнялись совместно с коллегами в Гамбурге, Екатеринбурге и Красноярске.

Благодарности:

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю – д.т.н. Исаенко Л.И. за руководство, помощь при выполнении работы, советы и бесконечное терпение, Пашкову В.М., Лобанову С.И., Наумову Д.Ю., Шубину Ю.В., Елисееву А.П., Огородникову И.Н., Мельниковой С.В., Томиленко А.А. за оказанную помощь в проведении исследований и ценные консультации, а также Борисову С.В., Сереткину Ю.В. за данные рекомендации.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов и списка литературы из 91 наименования. Общий объем диссертации составляет 117 страниц, включая 14 таблиц и 69 рисунков.

Глава 1. Анализ функциональных свойств кристаллов стронцийсодержащих галогенидов на базе литературных данных и выбор объектов исследования

Свойства любого кристаллического вещества определяются в первую очередь природой химических элементов, входящих в его состав. В зависимости от колебаний химического состава физические свойства одного и того же вещества могут варьировать в более или менее широких пределах. Кроме того, проявление различных свойств кристаллов связано с особенностями их кристаллической структуры.

Кристаллы галогенидов представляют интерес как функциональные материалы для различного рода применений, поскольку обладают такими характеристиками как прозрачность в широкой области спектра и высокая устойчивость к оптическим повреждениям. Очень часто для получения материалов с нужными свойствами в структуру кристаллов вводят редкоземельные ионы. С этой точки зрения, содержащие стронций кристаллы галогенидов могут быть особенно перспективными ввиду близости ионных радиусов стронция и многих редкоземельных элементов, которые используют в качестве легирующих примесей. Так, значение ионного радиуса Sr^{2+} в кристаллах галогенидов в зависимости от координации меняется от 1.18 до 1.44 Å [1]. Для Ce^{3+} , Pr^{3+} и Eu^{2+} эта величина составляет 1.01 – 1.34 Å, 0.99 – 1.179 Å и 1.17 – 1.35 Å, соответственно [1]. Поэтому, как правило, редкоземельные ионы без особого труда входят в структуры, содержащие стронций, занимая его позицию. Это характерно не только для искусственно выращиваемых кристаллов, но и для минералов.

1.1. Стронций в природе

Содержание стронция в земной коре довольно велико – $3.4 \cdot 10^{-2}\%$. Чаще всего он присутствует как примесь в различных кальциевых минералах. В магматических породах стронций находится в рассеянном состоянии благодаря изоморфизму с кальцием. В щелочных породах, отличающихся более высокими концентрациями стронция, последний входит в состав целого ряда аксессуарных минералов. Всего известно более 25 минералов, содержащих стронций (Таблица 1.1). Для многих из них характерно изоморфное замещение стронция ионами редкоземельных элементов, которые легко входят в его позицию в структуре. Собственно стронциевых минералов два: целестин SrSO_4 и стронцианит SrCO_3 . Только эти минералы имеют промышленное значение как источники стронция и его солей [2].

Таблица 1.1. Стронциевые минералы

Класс	Название минерала	Химический состав	Содержание SrO, %	
Окислы	Пандаит	$(\text{Ba, Sr})_2(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$	6.40	
Фториды	Ярлит	$\text{NaF}(\text{SrF}_2)_3(\text{AlF}_3)_3$	35.60	
Карбонаты	Стронцианит	SrCO_3	70.20	
	Бербанкит	$\text{Na}_2(\text{Ce, Ba, Sr, Ca})_4(\text{CO}_3)_5$	19.42	
	Карбоцернаит	$(\text{Na, Ca, PЗЭ, Sr, Ba})\text{CO}_3$	12.43	
	Анкилит	$\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2\text{OH} \times \text{H}_2\text{O}$	≤ 22.00	
Сульфаты	Целестин	SrSO_4	56.42	
Фосфаты	Беловит	$(\text{Sr, Na, Ce})_{10}(\text{P}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2$	33.60	
	Стронций-апатит	$\text{Sr}_6\text{Ca}_4(\text{P}_6\text{O}_{24})(\text{F, OH})_2$	46.06	
	Ферморрит	$(\text{Ca, Sr})_3[(\text{P, As})\text{O}_4]_3(\text{F, OH})$	9.93	
	Беггильдит	$\text{Na}_2\text{Sr}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)\text{F}_9$	31.89	
	Палермоит	$(\text{Li, Na})_4\text{SrAl}_9(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_9$	9.20	
	Гояцит	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \times \text{H}_2\text{O}$	≤ 22.45	
	Сванбергит	$\text{SrAl}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$	24.43	
	Люсюнгит	$(\text{Sr, Pb})\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \times \text{H}_2\text{O}$	≈ 14.00	
	Ванадаты	Дельриоит	$\text{CaSrV}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	≤ 25.00
		Сантафеит	$\text{Na}_2\text{Mn}_2(\text{Mn, Sr})_6\text{V}_6\text{O}_{26} \times 8\text{H}_2\text{O}$	6.00
Бораты	Витчит	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \times 2\text{H}_2\text{O}$	≤ 32.45	
	Кургантаит	$(\text{Sr, Ca})_2(\text{B}_4\text{O}_8) \times \text{H}_2\text{O}$	37.48	
	Стронциоджинорит	$(\text{Sr, Ca})_2(\text{B}_{14}\text{O}_{23}) \times 8\text{H}_2\text{O}$	≤ 20.00	
	Стронциогильгардит	$(\text{Ca, Sr})_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$	20.25	
	Стронциборит	$[(\text{Ca, Sr})\text{O}]_4(\text{MgO})_2(\text{B}_2\text{O}_3)_{12} \times 9\text{H}_2\text{O}$	21.60	
Силикаты	Лампрофиллит	$\text{Na}_4\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{Si}_6\text{O}_{25}\text{F}_2$	≤ 14.60	
	Нордит	$\text{Na}_3\text{CeSrMn}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	7.40	
	Бревшерит	$(\text{Sr, Ba, Ca})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$	8.99	

1.1.1. Стронцианит

Стронцианит – природный карбонат стронция SrCO_3 , часто в виде примеси содержит Ca, Ba, Pb. Минерал получил своё название в честь места находки – в свинцовом руднике у деревни Стронциан (Шотландия). Основные свойства приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2. Основные физические свойства стронцианита

Сингония	ромбическая, $Rmcp$
Цвет	Бесцветный, белый, светло-жёлтый, зелёный, серый, розовый, коричневый
Цвет черты (цвет в порошке)	Белый
Прозрачность	Прозрачный, Просвечивающий
Спайность	Несовершенная
Излом	Раковистый
Блеск	Жирный, Смолистый
Твёрдость	3.5
Удельный вес, $г/см^3$	3.78

Стронцианит обычно встречается в виде сплошных зернистых, шестоватых и волокнистых агрегатов (Рис. 1.1). Кристаллы стронцианита чаще всего призматические, игольчатые и копьевидные. Как правило, они сдвойникованы, что обуславливает псевдогексагональный облик.

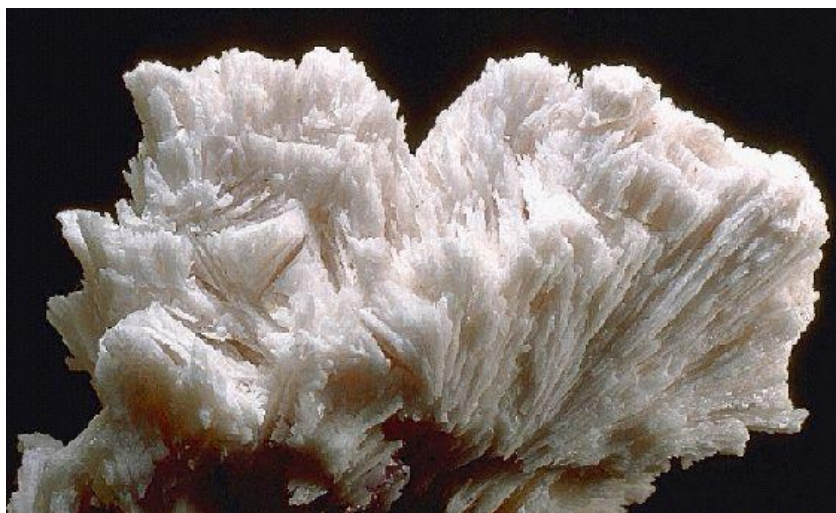


Рисунок 1.1. Стронцианит.

Стронцианит флюоресцирует и фосфоресцирует в ультрафиолетовых, рентгеновских и катодных лучах, термолюминесцентен, вскипает в кислотах. Порошок $SrCO_3$ окрашивает пламя в интенсивный карминово-красный цвет, что является качественной реакцией на наличие стронция.

Стронцианит является характерным минералом некоторых карбонатитов (Канганкунде, Малави). Вместе с кальцитом и небольшим количеством пирита он установлен в многочисленных инфильтрационно-гидротермальных жилах в известняках и мергелях Мюнстерланда (Германия). Также $SrCO_3$ встречается вместе с сульфидами в ряде гидротермальных жил Рудных Гор, с цеолитами (Германия), в качестве жильного минерала

сульфидных серебряноцинковых руд (Мексика). Имеются указания на находки в виде прожилков и вкрапленников в некоторых осадочных породах (Крым).

Стронцианит – второстепенное сырьё на стронций. Основным источником этого элемента является другой минерал – целестин.

1.1.2. Целестин

Целестин – это природный сульфат стронция SrSO_4 . Название этого минерала происходит от латинского "caelestis" (небесный) из-за нежно-голубого цвета первых найденных образцов. В Таблице 1.3 приведены основные свойства целестина.

Таблица 1.3. Основные физические свойства целестина

Сингония	ромбическая, $R\bar{3}m$
Цвет	Белый, бесцветный, небесно-голубой, серый, зеленоватый, красноватый, коричневатый
Цвет черты (цвет в порошке)	Белый
Прозрачность	Прозрачный, Просвечивающий
Спайность	Совершенная
Излом	Неровный
Блеск	Перламутровый, Стекланный
Твёрдость	3 - 3.5
Удельный вес, г/см^3	4.0

Целестин представлен удлиненно-призматическими, реже таблитчатыми кристаллами (Рис. 1.2). Обычно он образует агрегаты с параллельно или лучисто расположенными кристаллами, а также массивные скопления плотного или конкреционного строения, часто формирует псевдоморфозы по кальциту.



Рисунок 1.2. Целестин.

Как правило, целестин имеет осадочный эвапоритовый генезис. Реже встречается целестин гидротермального (средне-низкотемпературного) происхождения. Крупные месторождения этого минерала (миллионы тонн) имеются в Испании, Иране, Канаде, Китае, Мексике, Турции.

Целестин – основное сырьё на стронций, который находит множество различных применений. Так, стронций и его соединения нужны для изготовления специального стекла, задерживающего рентгеновское излучение, для керамических магнитов, как добавка при производстве керамических конденсаторов, как антикоррозионное покрытие для алюминия, цинка и магниевых авиационных сплавов, стронциевые глазури (вместо ранее применявшихся свинцовых) украшают фарфоровые изделия.

Природные кристаллы не подходят для современных высокотехнологичных применений, поскольку не обладают достаточным уровнем совершенства (чистота, отсутствие дефектов и т.д.). Поэтому существует высокая потребность в выращивании функциональных кристаллов, обладающих специфическими свойствами, необходимыми для конкретных применений.

1.2. Функциональные кристаллы на основе Sr-содержащих галогенидов

Кристаллы галогенидов относятся к ионным кристаллам. Вследствие сильного электростатического взаимодействия между ионами связь в таких структурах очень прочная. Поэтому, как правило, кристаллы галогенидов характеризуются высокой прочностью, твердостью и высокими температурами плавления. Им также присущи значительная ширина запрещенной зоны и широкий диапазон прозрачности [3]. Кристаллы бинарных иодидов, бромидов и хлоридов обычно имеют координационную структуру. Яркий пример – минералы галит (NaCl) и сильвин (KCl) с координационной структурой кубической сингонии $Fm\bar{3}m$. При ином количественном соотношении катион-анион структура усложняется вплоть до слоистой со структурными мотивами из катионных полиэдров. Структуры кристаллов фторидов могут быть координационными типа рутила (например, селлаит - MgF_2) до каркасных типа перовскита (нейборит - $NaMgF_6$) [2]. Зачастую кристаллическая структура фторидов представляет собой линейные или изогнутые цепочки анионных полиэдров высоко заряженных катионов, разделенных низко заряженными катионами, находящимися в порах полиэдрической упаковки. Структура пор, как правило, имеет низкую симметрию и образована вакансиями анионов. Такое строение кристаллов допускает смещения атомов в другие стабильные конфигурации в зависимости от температуры и давления. Наличие фазовых переходов обычно считают отрицательным фактором, поскольку оно затрудняет выращивание фаз определенного

нужного строения. С другой стороны, фазовые переходы из centrosymmetric в неcentrosymmetric фазы позволяют получать периодические структуры, характеризующиеся выдающимися нелинейными свойствами. Благодаря своим особенностям кристаллы галогенидов имеют множество применений (нелинейно-оптические материалы, оптические приборы ночного видения, квантовые генераторы света (CaF_2), сцинтилляторы (NaI:Tl) и др.). В данной работе рассмотрены две группы функциональных материалов, которые в настоящее время имеют огромную важность: это сцинтилляционные кристаллы, необходимые для регистрации ионизирующего излучения, и нелинейно-оптические материалы для преобразования когерентного излучения.

1.2.1. Сцинтилляционные кристаллы

Качественный и количественный анализ ионизирующих излучений необходим в различных областях науки и техники: ядерной физике, радиохимии, медицине, экологии, атомной энергетике, в технологиях радиационной безопасности, при исследовании материи в космическом пространстве. Для геологов методы измерения ионизирующих излучений важны, прежде всего, в связи с их использованием при гамма-каротаже. Существует несколько методов регистрации ионизирующего излучения. На сегодняшний день самым распространенным остается сцинтилляционный метод, когда с помощью детектора регистрируется интенсивность свечения кристалла в поле ионизирующего излучения. Главной составляющей любого сцинтилляционного детектора является сцинтиллятор – кристалл, способный преобразовывать поглощаемое им ионизирующее излучение в световое. Под действием ионизирующего излучения в кристалле происходит переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. При обратном излучательном переходе фотоны регистрируются фотоэлектронным умножителем. При этом световая вспышка преобразуется в импульс электрического тока, который регистрируется электронной системой (Рис. 1.3).

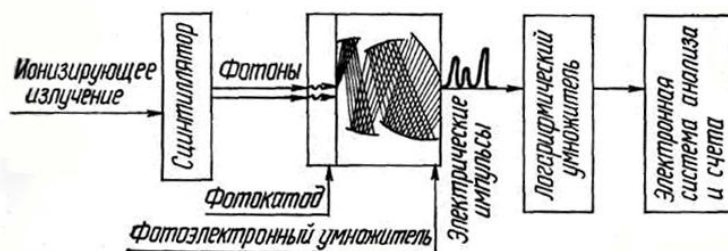


Рисунок 1.3. Принцип устройства сцинтилляционного детектора.

Основными характеристиками сцинтилляционного кристалла являются его световыход, энергетическое разрешение и время затухания.

Световыход — количество фотонов, излучаемых сцинтиллятором при поглощении определённого количества энергии (обычно 1 МэВ). Большим световыходом считается величина 50-70 тыс. фотонов на МэВ. Однако для детектирования высокоэнергичных частиц могут использоваться и сцинтилляторы со значительно меньшим световыходом (например, вольфрамат свинца $PbWO_4$ имеет световыход 200ф/МэВ [4]).

Даже при поглощении частиц с одинаковой энергией амплитуда импульса на выходе фотоприёмника сцинтилляционного детектора меняется от события к событию. Это связано, во-первых, со статистическим характером процессов сбора фотонов на фотоприёмнике и последующего усиления; во-вторых, с различной вероятностью доставки фотона к фотоприёмнику из разных точек сцинтиллятора, в-третьих, с разбросом высвечиваемого числа фотонов. В результате в набранном спектре линия, которая для идеального детектора представляла бы дельта-функцию, оказывается размытой, её можно представить в виде гауссианы с дисперсией σ (Рис. 1.4) [5]. В качестве характеристики энергетического разрешения детектора используется полная ширина линии на половине высоты (FWHM, от англ. Full Width on Half Maximum), отнесённая к медиане гауссианы и выраженная в процентах. FWHM в 2,355 раза больше дисперсии гауссианы. Поскольку энергетическое разрешение зависит от энергии (как правило, оно пропорционально $E^{-1/2}$), его следует указывать для конкретной энергии. Чаще всего разрешение указывают для энергии гамма-линии цезия-137 (662 кэВ).

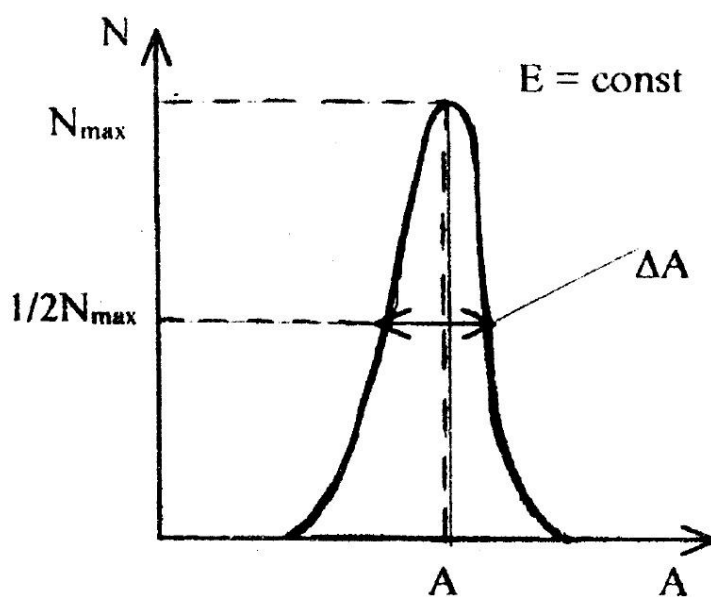


Рисунок 1.4. Распределение амплитуд импульсов (A) на выходе фотозумножителя при прохождении через сцинтиллятор моноэнергетических заряженных частиц; N - число импульсов с амплитудой в интервале от A до $(A \pm dA)$

Время затухания - время, в течение которого поглощённая в сцинтилляторе энергия конвертируется в свет. Зависимость затухания сцинтилляторов от времени с момента поглощения частицы (кривая затухания) обычно может быть представлена как убывающая экспонента или сумма нескольких экспонент. Время компоненты с наибольшей амплитудой характеризует общее время затухания сцинтиллятора. Некоторые сцинтилляторы при быстром затухании могут иметь медленно спадающий «хвост» послесвечения, что является недостатком.

Другим важным свойством сцинтилляционного кристалла является его плотность. Чем она больше, тем меньше энергии, поглощенной кристаллом, уходит на тепловые колебания молекул и тем выше интенсивность испускаемого излучения, а, следовательно, и эффективность сцинтилляционного детектора. Высокая плотность особенно важна при работе с гамма-излучением. Это обусловлено тем, что взаимодействие гамма-квантов с веществом сцинтиллятора определяется их энергией и плотностью электронов. Для производства сцинтилляционного материала в промышленных масштабах необходимо выращивать бездефектные кристаллы больших размеров, что возможно далеко не всегда. Большинство известных кристаллов склонны к растрескиванию в процессе роста и при изменениях температуры в процессе эксплуатации.

Разные области применения диктуют различные требования к материалу сцинтиллятора. Так, для электромагнитных калориметров нужны кристаллы больших размеров с высокой радиационной стойкостью, для исследований в условиях космоса необходима вибротермопрочность, в геологической разведке важны слабая температурная зависимость световыхода и короткое время затухания, а также достаточно большая механическая прочность в связи с необычными условиями работы. Таким образом, существует целый ряд параметров, характеризующих кристаллы-сцинтилляторы, и последние в разной степени отвечают предъявляемым требованиям. Поэтому поиск перспективных сцинтилляционных кристаллов, в максимальной степени удовлетворяющих требованиям практики, и разработка методики получения таких кристаллов представляется достаточно сложной задачей.

В настоящее время известен целый ряд сцинтилляционных материалов. Для некоторых из них уже разработаны технологии производства, другие находятся на стадии исследования. Самыми эффективными сцинтилляторами для регистрации гамма-излучения являются неорганические монокристаллы галогенидов. Таблица 1.4 демонстрирует основные сравнительные характеристики наиболее популярных сцинтилляционных кристаллов.

Таблица 1.4. Основные свойства сцинтилляционных кристаллов галогенидов

	LaBr ₃ :Ce	LaCl ₃ :Ce	CsI:Na	CsI:Tl	NaI:Tl	SrI ₂ :Eu
Плотность (г/см ³)	5,29	3,86	4,51	4,51	3,67	5,46

Световыход (фотон/МэВ)	60000-90000	49000	39000	52000	39000-75000	100000 - 120000
Энергетическое разрешение при 662 кэВ	2,6-3 %	3,5 %	7,5 %	10 %	5,8-7 %	2-4 %
Пик свечения (нм)	358-385	330-352	420	550	415	435
Время затухания (нс)	25-35	25-35	630	1000	230	1200
Гигроскопичность	есть	есть	есть	небольшая	есть	есть

На сегодняшний день наиболее широко используемым кристаллом-сцинтиллятором остается иодид натрия, легированный таллием. Однако, его сцинтилляционные свойства не слишком хороши: он обладает энергетическим разрешением около 7% на 662 кэВ и световыходом 39000ф/МэВ по данным [6] или 5,8% на 662 кэВ и 75000 ф/МэВ по данным [7]. Новое поколение сцинтилляторов, таких как бромид лантана, легированный церием, превосходит его по сцинтилляционным свойствам: эти кристаллы имеют энергетическое разрешение 2,6% на 662 кэВ и световыход около 60000ф/МэВ [8], а по данным [7] 3% на 662 кэВ и 90000 ф/МэВ соответственно. Но при всем том эти материалы очень гигроскопичны, а кристаллы часто трескаются при выращивании (что не позволяет получать образцы крупных размеров) и в процессе использования. Такая ситуация подталкивает специалистов к поиску новых перспективных сцинтилляционных материалов, сочетающих хорошие сцинтилляционные показатели и способность к образованию больших кристаллов.

В последнее время всё больше внимания привлекает иодид стронция, легированный двухвалентным европием, запатентованный Hofstadter еще в 1968 г [9]. В сравнении с другими сцинтилляторами он характеризуется самым хорошим энергетическим разрешением, которое составляет от 2% [10] до 4% [11] на 662кэВ (меньше соответствующей величины для NaI и LaBr₃), и высоким световыходом, который превышает 100000ф/МэВ [10] и по некоторым данным достигает 120000ф/МэВ [11, 12] (что значительно превышает показатели для NaI).

Очевидно, что кристаллы SrI₂:Eu представляют собой перспективный сцинтилляционный материал. Но при этом время затухания для них составляет 1.2 мкс. Это довольно большая величина, характерная именно для ионов Eu²⁺. Данная особенность ограничивает использование этого материала, например, для проведения гамма-каротажа, так как приводит к большим временным затратам. В связи с этим особый интерес представляют эксперименты, направленные на поиск другого активатора для сокращения времени затухания.

Кристаллы SrI₂:Eu чрезвычайно гигроскопичны, поэтому на всех стадиях получения (синтез, выращивание) и эксплуатации необходимо полностью исключить контакт вещества с атмосферой. Для выращивания SrI₂:Eu неизменно используется метод Бриджмена

(вертикальный вариант), поскольку этот способ является оптимальным при получении гигроскопичных кристаллов. В качестве исходных материалов используют чистые иодиды стронция и европия. При этом получают кристаллы размером 10×40 мм [11, 13]. Стоит отметить, что синтез исходных иодидов является отдельной весьма сложной задачей, однако в литературе нет подробного описания методики их получения.

Большое внимание уделяется измерению сцинтилляционных характеристик $\text{SrI}_2:\text{Eu}$. Например, были измерены значения энергетического разрешения и световыхода для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ с разной концентрацией легирующей примеси (Таблица 1.5) [11].

Таблица 1.5. Зависимость сцинтилляционных свойств SrI_2 от концентрации легирующей примеси

Кристалл	Световыход, ф/МэВ	Энергетическое разрешение (662 кэВ)
$\text{SrI}_2:0,5\%\text{Eu}$	68 000	5,3
$\text{SrI}_2:2\%\text{Eu}$	84 000	3,9
$\text{SrI}_2:5\%\text{Eu}$	120 000	2,8
$\text{SrI}_2:8\%\text{Eu}$	80 000	4,9
$\text{LaBr}_3:\text{Ce}$	63 000	2,8

На основании полученных данных авторы заключили, что оптимальная концентрация легирующей примеси должна составлять около 5%. В работе [12] также приведены краткие результаты исследований некоторых свойств легированных кристаллов в зависимости от концентрации в них европия. Так, например, была определена зависимость времени затухания для кристаллов с концентрациями легирующей примеси от 0.5 до 10% (Рис. 1.5). Наименьшие значения были получены для кристаллов с концентрацией европия 0,5 и 2%, хотя оптимальные величины световыхода и энергетического разрешения соответствуют концентрации 5%, что согласуется с данными работы [11] (Таблица 1.5).

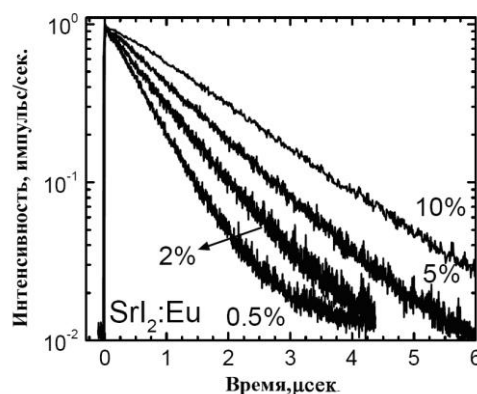


Рисунок 1.5. Значения времени затухания кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ с различной концентрацией европия

Помимо сцинтилляционных свойств приводятся результаты исследований люминесценции кристаллов. Люминесцентные характеристики нужны для оценки световыходов сцинтилляционного кристалла. В работе [14] приведен люминесцентный спектр $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ с содержанием европия 2% (Рис. 1.6), а также изменение интенсивности люминесценции с течением времени (Рис. 1.7).

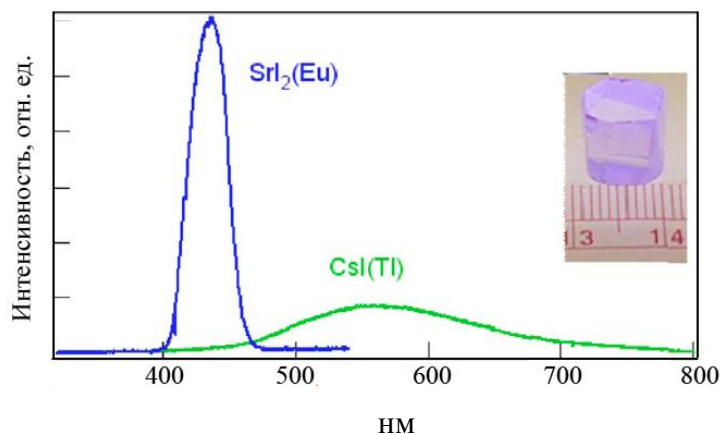


Рисунок 1.6. Люминесцентные спектры для $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ и CsI:Tl .

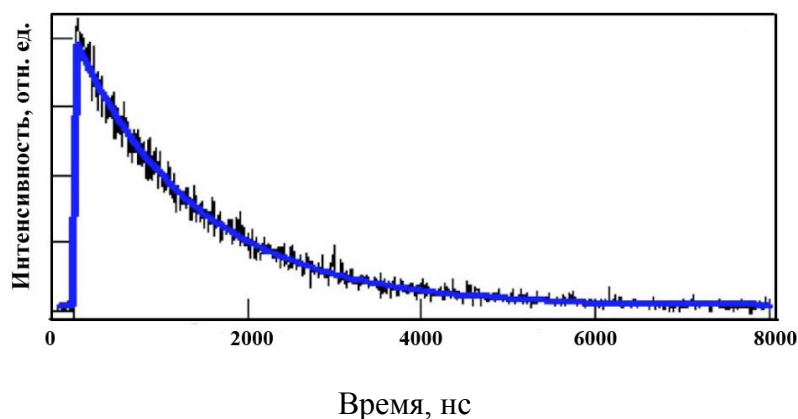


Рисунок 1.7. Затухание люминесценции в кристаллах $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ с течением времени.

Было отмечено изменение значений энергетического разрешения в зависимости от размера кристалла [15]. Установлено, что оно ухудшается при увеличении размера кристалла. При этом величина его показателей зависит от того, на каком участке кристалла происходит взаимодействие с гамма-излучением (Рис. 1.8).

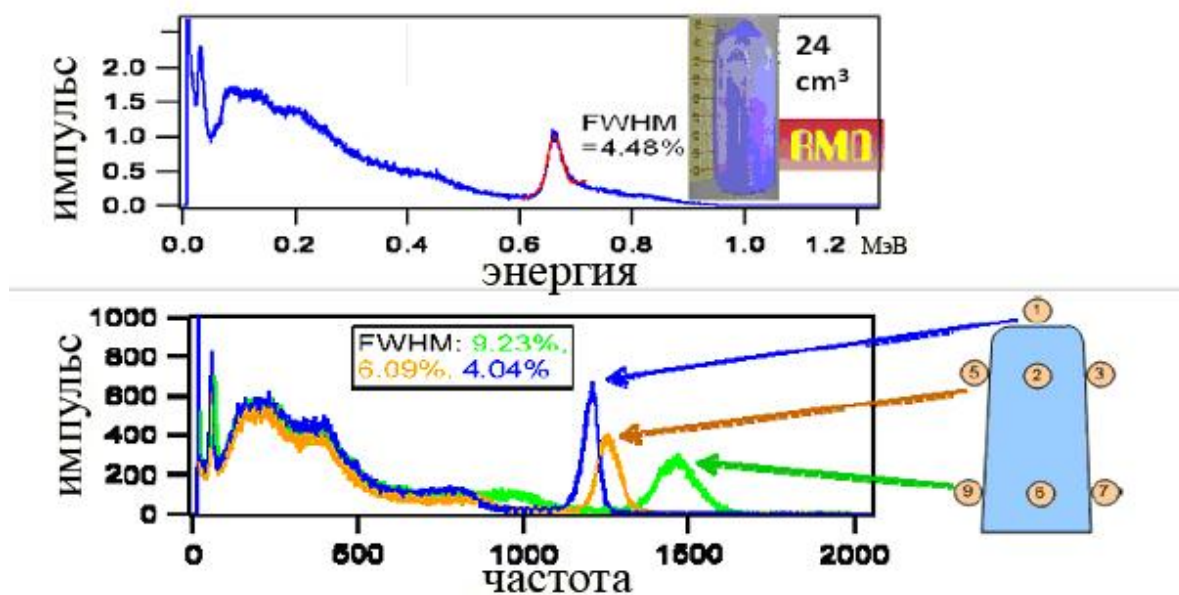


Рисунок 1.8. Спектры амплитуды импульса, полученные для кристалла размером 24 см³ под воздействием равномерного излучения (вверху), и несколько спектров, полученных при регистрации светоотклика от различных частей кристалла, в соответствии с приведенной схемой (внизу) с использованием источника Cs-137.

Авторами работы [16] предпринята попытка объяснить причины этого явления. Предполагается, что возникающие в кристалле SrI₂:Eu фотоны могут быть заново захвачены возбужденными ионами Eu²⁺ с последующим переизлучением, что сопровождается увеличением времени затухания, а также увеличением потерь за счет поглощения в объеме кристалла и на границах кристалл - боковые отражатели. В результате время затухания оказывается сильно зависящим от параметра R, представляющего собой отношение между длиной оптического пути и размером кристалла. Рис. 1.9 демонстрирует распределение значений времени затухания в кристалле SrI₂:Eu, поделенном условно на 200 ячеек. Для каждой ячейки представлены короткая (квадрат) и длинная (кружок) компоненты времени затухания. Значения короткой компоненты увеличиваются в направлении от нижней к верхней части кристалла, так как фотоны, генерирующиеся в ячейках верхней части кристалла, дольше распространяются по его объему из-за их поглощения и последующего переизлучения. Примечательно, что наименьшее время затухания составляет 1.5 мксек. При сравнении результатов, полученных разными исследователями, становится очевидным разброс значений времени затухания. При этом концентрация ионов европия примерно одинакова во всем объеме кристаллов SrI₂, поскольку коэффициент его распределения близок к 1. Это говорит о сложности получения сопоставимых по качеству безводных кристаллов, особенно с разными концентрациями европия, что обуславливает высокую вероятность ошибки.

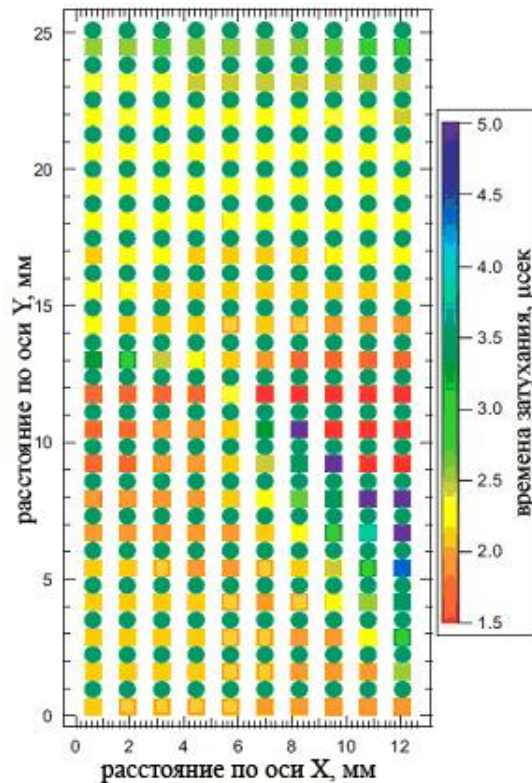


Рисунок 1.9. Распределение времен затухания для кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}$, условно поделенного на 200 ячеек с $R=2$.

В последнее время в литературе появляются результаты исследований, направленных на легирование перспективной матрицы SrI_2 различными ионами с целью оптимизации основных сцинтилляционных характеристик. Например, в работе [17] описаны кристаллы иодида стронция, которые наряду с ионами европия содержат ионы магния, кальция или бария в различных концентрациях. В Таблице 1.6 приведены основные сцинтилляционные характеристики полученных кристаллов.

Таблица 1.6. Основные характеристики кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{AxI}_2$ с содержанием 6% вес. EuI_2 , полученные при гамма-излучении 662 кэВ

A, x	Световыход (ф/МэВ)	Энергетическое разрешение (%)	Время затухания (мксек)
Mg, 0.1	55,500	7,8	1,6
Mg, 0.2	54,300	11,8	-
Mg, 0.3	55,100	5,5	-
Ca, 0.05	64,800	5,3	-
Ca, 0.1	64,900	8,7	1,1
Ba, 0.1	81,400	3,7	1,2
Ba, 0.2	73,300	3,6	1,9
Ba, 0.3	55,700	20	-

На основании данных, приведенных в работе, можно сказать, что только кристаллы, содержащие барий, обладают приемлемыми сцинтилляционными характеристиками. Но значения времени затухания для таких кристаллов равны или превышают аналогичные показатели для кристаллов SrI₂:Eu. Причем при увеличении концентрации бария время затухания возрастает.

В качестве легирующих ионов для матрицы SrI₂ также использовали Ce³⁺ при наличии ионов Na⁺ в качестве компенсатора заряда [11]. Такая замена легирующей примеси вполне обоснована. Как правило, наименьшие времена затухания свойственны кристаллам галогенидов, легированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов (Таблица 1.4). Результаты проведенных исследований приведены в Таблице 1.7.

Таблица 1.7. Основные сцинтилляционные свойства кристаллов SrI₂:Eu, SrI₂:Ce, SrI₂:Ce/Na

кристалл	Z _{эфф}	световойход (ф/МэВ)	FWHM (662 кэВ)	пик свечения	время затухания, нс
SrI ₂ :0.5%Eu ²⁺	50	68 000	5.3%	≈400-460	1.100
SrI ₂ :2%Eu ²⁺	-	84 000	3.9%	-	-
SrI ₂ :5%Eu ²⁺	-	120 000	2.8%	-	-
SrI ₂ :8%Eu ²⁺	-	80 000	4.9%	-	-
LaBr ₃ :Ce	45.7	63 000	2.8%	≈325-425	15(97%), 66(3%)
SrI ₂ :0.5%Ce ³⁺ /Na ⁺	50	16 000	6.4%	≈350-475	25(47%), 159(53%)
SrI ₂ :2%Ce ³⁺ /Na ⁺	-	11 000	12.3%	-	32(46%), 450(53%)

Введение трехвалентного церия вместо европия позволило значительно сократить время затухания, но при этом значительно ухудшились такие характеристики как энергетическое разрешение и световойход.

В качестве нового легирующего иона наше внимание привлек Pr³⁺. Обычно он используется как активатор в матрицах кристаллов фторидов. Времена затухания, характерные для этого иона, значительно ниже аналогичных показателей для ионов европия и даже для ионов церия. В Таблице 1.8 приведены характеристики для кристаллов фторидов, легированных празеодимом [18].

Таблица 1.8. Кристаллографические и спектроскопические данные для кристаллов сложных фторидов, легированных ионами Pr³⁺

соединение	KYF ₄	K ₂ YF ₅	LiKYF ₅	CsY ₂ F ₇
структурный тип	KYF ₄	K ₂ SmF ₅	LiKYF ₅	RbEr ₂ F ₇
сингония	тригональная	ромбическая	моноклинная	гексагональная

пространственная группа	P3 ₁	Pnam	P2 ₁ /c	P6 ₃ 22
тип излучения Pr ³⁺	5d - 4f	5d - 4f	5d - 4f	5d - 4f
Pr ³⁺ f-d край, см	≈45.150	≈44.850	≈44.650	≈44.750
время затухания, нс	26.0	25.5	20.3	18.8

На сегодняшний день главные задачи в работе с иодидом стронция заключаются в разработке эффективной технологии синтеза исходных реактивов, выращивании кристаллов, легировании данной матрицы ионами различных редких земель с целью получения более эффективного сцинтилляционного материала с оптимальными характеристиками, а также в исследовании свойств полученных кристаллов. В связи с чрезвычайной гигроскопичностью материала особое внимание необходимо уделить процессам гидратации и дегидратации кристаллов.

Поскольку иодиды зачастую чрезвычайно гигроскопичны, целесообразным представляется исследовать соединения стронция с другими галогенидами. Как правило, степень гигроскопичности снижается в ряду от иода к фтору. Поэтому следующий этап литературного анализа был посвящен соединениям бромидов.

Чистый бромид стронция с этой точки зрения не может рассматриваться как перспективный материал, так как хоть и является более устойчивым, чем SrI₂, все же гигроскопичен и на воздухе достаточно быстро обводняется.

Одним из известных оптических материалов является бромид свинца (II). Однако он не применяется широко вследствие большой сложности получения кристаллов оптического качества. Во-первых, это связано с тем, что выращенные кристаллы содержат кислородсодержащие соединения, от которых трудно избавиться, что приводит к появлению окраски и нарушению поверхности [19]. Во-вторых, кристаллы PbBr₂ растрескиваются после выращивания. Некоторые исследователи связывали это с наличием фазовых переходов. Так, согласно Singh et al [20], бромид свинца (II) претерпевает фазовый переход при 365°C, однако эти данные не были подтверждены другими исследователями. Другой фазовый переход был обнаружен при температуре 344°C авторами [21]. Более поздние исследования показали, что эта температура соответствует точке эвтектики системы PbBr₂- PbO.PbBr₂ [22, 23]. То есть вследствие наличия кислородсодержащих примесей, от которых не удастся избавиться в процессе получения кристаллов, в структуре последних возникают многочисленные дефекты и нарушения. Из-за этих особенностей кристаллы бромида свинца (II) затруднительно рассматривать в качестве перспективных сцинтилляционных материалов.

В природе существуют минералы, представленные тройными соединениями семейства MPb_2X_5 ($\text{M}=\text{Tl}, \text{K}, \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). К ним относятся чалаколлоит ($\text{KPb}_2(\text{Cl}, \text{Br})_5$) и гефестосит ($\text{TPb}_2(\text{Cl}, \text{Br})_5$), которые образуются в результате фумарольной деятельности на поверхности излившейся вулканической лавы [24]. Их кристаллы описываются симметрией $\text{P2}_1/\text{b}$ и характеризуются высокой плотностью: 4.77 г/см^3 . В лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН был опыт получения и исследования синтетических кристаллов бромидов KPb_2Br_5 , RbPb_2Br_5 (КРВ, РРВ). Эти кристаллы представляют интерес с точки зрения их применения в квантовой электронике в качестве матриц для лазерных систем в широкой области спектра (их диапазон прозрачности составляет от 0.35 до 30 микрон). Соединения KPb_2Br_5 , RbPb_2Br_5 плавятся конгруэнтно (Рис. 1.10) [25], поэтому выращиваются методом Стокбаргера-Бриджмена в закрытой системе.

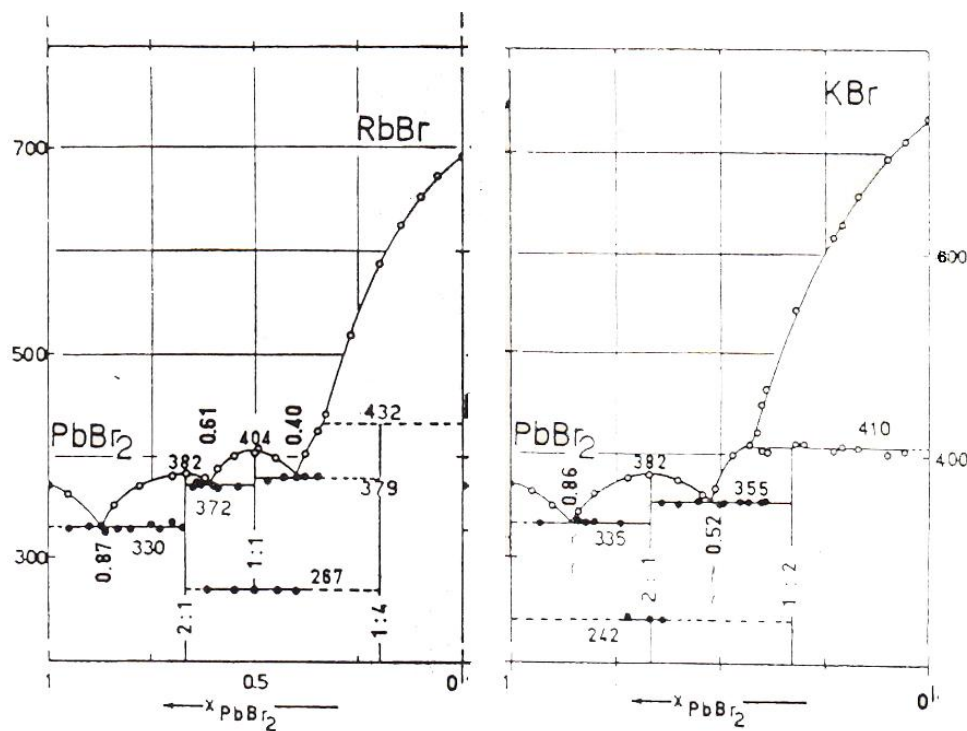


Рисунок 1.10. Фазовые диаграммы $\text{RbBr} - \text{PbBr}_2$ (справа) и $\text{KBr} - \text{PbBr}_2$ (слева) [25].

Плотность КРВ и РРВ составляет 5.62 и 5.83 г/см^3 , соответственно [26]. В моноклинной структуре кристаллов KPb_2Br_5 ионы свинца занимают две различные позиции: с координационными числами 8 и 7 и ионными радиусами свинца 1.22 \AA и 1.10 \AA . Вторая позиция свинца ($R_{\text{ион}}=1.10 \text{ \AA}$) является наиболее подходящей для вхождения в структуру ионов редкоземельных элементов. Кристаллы РРВ имеют тетрагональную симметрию, ионы Pb^{2+} занимают в элементарной ячейке единственную позицию с $\text{КЧ}=8$ и ионным радиусом 1.22 \AA . Координационный полиэдр в этой позиции велик для редкоземельных ионов, поэтому коэффициент их вхождения в решетку РРВ очень низкий [27]. Исследования смешанных

соединений в ряду $K_xRb_{1-x}PbBr_5$ показали, что при низком содержании рубидия кристаллы имеют моноклинную структуру ($P2_1/c$), что не благоприятно для сцинтилляционных кристаллов. При повышении содержания рубидия структура изменяется на тетрагональную с симметрией (mmm), но при этом коэффициент вхождения редкоземельных ионов резко понижается [27]. Как было сказано выше, одними из главных характеристик эффективного сцинтилляционного кристалла являются высокая плотность и возможность введения в кристаллическую структуру редкоземельных ионов. Кристаллы KPB и RPB имеют высокую плотность, однако их структура должна быть оптимизирована для введения в нее ионов РЗЭ. Стронций в кристаллических структурах легко замещается ионами РЗЭ. Поэтому для получения перспективного материала представляет интерес замена щелочного иона стронцием в матрицах описанных бромидов. Оказалось, что система $SrBr_2-PbBr_2$ совершенно не изучена. Поэтому главной задачей стало получение тройного соединения $Sr_xPb_yBr_{2(x+y)}$.

Среди галогенидов наибольшей стабильностью характеризуются кристаллы фторидов. Помимо этого они обладают такими преимуществами как прозрачность в более широкой области спектра и высокая устойчивость к оптическим повреждениям. Эти качества позволяют получать на основе фторидов достаточно эффективные функциональные материалы для различных применений. Так, в качестве потенциального сцинтилляционного материала рассматривались кубические кристаллы SrF_2 – стронциевые аналоги флюорита, выращиваемые искусственно методом Стокбаргера. Они характеризуются достаточно высокой плотностью - $4,18 \text{ г/см}^3$, отсутствием гигроскопичности. Однако сцинтилляционные характеристики кристаллов SrF_2 не позволяют рассматривать их в качестве перспективного материала для регистрации ионизирующего излучения. В Таблице 1.9 приведены значения световых выходов для кристаллов SrF_2 чистых, а также легированных ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} в сравнении с широко используемым кристаллом иодида натрия, легированного таллием [28]. Легирование матрицы SrF_2 ионами церия позволяет несколько улучшить показатели, но они все-таки уступают $NaI:Tl$.

Таблица 1.9. Световой выход для кристаллов некоторых фторидов в сравнении с $NaI:Tl$

Кристалл	Световой выход, полученный из спектров рентгенолюминесценции	
	отн. ед.	фотон/МэВ
$NaI-Tl$	1	43000
SrF_2	0.48	20640
$SrF_2-0.3 \text{ mol. \% } Ce^{3+}$	0.79	33970
$SrF_2-1 \text{ mol. \% } Ce^{3+}$	0.43	18490
$SrF_2-0.1 \text{ mol. \% } Pr^{3+}$	0.3	12900

SrF ₂ -0.3 mol.% Pr ³⁺	0.27	11610
SrAlF ₅ -Ce	0,034	1462

Некоторое время большое внимание исследователей привлекал кристалл тройного соединения SrAlF₅. Большой вклад в изучение этого материала внесли сотрудники лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН [29 – 32]. Кристалл SrAlF₅ имеет тетрагональную симметрию, однако в литературе нет единого мнения относительно пространственной группы. Было установлено, что при температуре около 427°С происходит трансформация кристаллической структуры. При этом одни исследователи считают, что имеет место фазовый переход I4↔I4/m, другие описывают это как структурную трансформацию I4₁/a↔I4/m, сопровождающуюся упорядочением ионов фтора в решетке [33, 34]. Такая неоднозначность может быть связана с отклонением состава реальных кристаллов от стехиометрического, что компенсируется возникновением в структуре дефектов и изменением симметрии низкотемпературной фазы с I4₁/a на I4 [35].

Существует немалое количество работ, посвященных исследованию кристаллов SrAlF₅, легированных различными редкоземельными элементами: Ce³⁺, Gd³⁺, Pr³⁺, Eu²⁺ [32, 36 – 41]. Установлено, что ионы легирующей примеси всегда входят в позиции стронция, которых в данной структуре 4 с координационными числами 10 и 12. Следовательно, замещение является неизовалентным. Но при этом достигается внутренняя компенсация неизовалентного замещения и наблюдается интенсивная люминесценция [42], то есть в данном случае нет необходимости во введении содопанта, выступающего в качестве компенсатора заряда. Для кристаллов SrAlF₅: Ce³⁺ были измерены времена затухания [28]. Следует отметить, что их значения гораздо ниже аналогичных показателей для SrI₂:Eu²⁺ и составляют от 25 до 36 нс в зависимости от позиции иона церия в структуре. Однако эти кристаллы имеют очень низкий световыход (Таблица 1.9) и, следовательно, не представляют интереса как сцинтилляционный материал.

Кристаллы SrAlF₅ обладают высокой степенью прозрачности в коротковолновом диапазоне от 150 нм, являются оптически одноосными вследствие тетрагональной симметрии, и, согласно [43], обладают нелинейными свойствами. Нелинейно-оптические кристаллы широко используются для преобразования когерентного излучения в медицине, экологии, военной промышленности и во многих других областях. Широкое применение объясняется особыми свойствами таких кристаллов, описанными далее.

1.2.2. Нелинейно-оптические кристаллы

Суть нелинейного эффекта при взаимодействии лазерного излучения с веществом заключается в том, что под действием внешнего поля матрица (диэлектрик) поляризуется. Поле вызывает смещение электронных оболочек атомов относительно ядер, в результате атомы приобретают электрический дипольный момент. Данный механизм обуславливает так называемую электронную поляризованность. Наряду с электронной возможны и другие виды поляризованности, наведенной внешним полем. Так, относительные смещения положительных и отрицательных ионов под действием поля приводят к ионной поляризованности. Если в среде имеются постоянные диполи (дипольные молекулы), то может наблюдаться ориентационная (вращательная) поляризованность, обусловленная поворотом диполей по направлению поля. В большинстве случаев можно пренебречь ионной и ориентационной поляризованностями и считать, что в силу большой частоты световых волн основную роль в оптическом диапазоне (в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра) играет электронная поляризованность.

При облучении диэлектрика интенсивными световыми (лазерными) пучками, в которых напряжённость электрического поля сравнима с внутриатомными и внутримолекулярными полями, зависимость поляризации среды от напряженности нелинейна. Это явление называют нелинейной поляризацией. Оно может быть обусловлено различными физическими механизмами, например, ориентацией в сильном электрическом поле молекул, обладающих анизотропией поляризуемости, перераспределением частиц по энергетическим уровням при поглощении электромагнитного излучения и др. Нелинейной поляризацией объясняют возникновение таких эффектов, как генерация гармоник основного излучения.

Для нелинейного преобразования, получения высших гармоник, чаще всего используется трехволновое взаимодействие в кристаллах. Необходимым и достаточным условием эффективного трехчастотного взаимодействия является сочетание ненулевой квадратичной нелинейности (d_{ij}) оптически прозрачного кристалла с наличием фазового синхронизма (d_{ij} - тензорная величина, измеряемая в единицах пм/В). Это осуществляется только в нецентросимметричных кристаллах. Основным показателем эффективности преобразования лазерного излучения является эффективный нелинейный коэффициент ($d_{эфф}$), который зависит от симметрии кристалла и длины волны преобразуемого излучения.

В зависимости от состава для нелинейных кристаллов характерен разный спектральный диапазон прозрачности, а, следовательно, и работают они как преобразователи лазерного излучения в различных областях спектра.

Основными параметрами, определяющими выбор нелинейных монокристаллов, являются:

- 1) широкий диапазон прозрачности;
- 2) возможность реализации высокого нелинейного КПД преобразования;
- 3) химическая и оптическая стабильность материала;
- 4) технологичность роста и обработки кристаллов;
- 5) низкие собственные оптические потери за счет двухфотонного поглощения и низкие коэффициенты остаточного поглощения за счет точечных дефектов в кристалле.

С развитием функциональной электроники, систем хранения и обработки информации возрастает потребность в компактных лазерных источниках пока что слабо освоенного ВУФ-УФ диапазона. Так, например, новые нелинейные преобразователи в этом диапазоне необходимы для фотолитографии, аналитических приборов, медицины и др.

В настоящее время в УФ диапазоне используются в основном эксимерные лазеры на основе ArF (193 нм) и KrF (248 нм). Известно, что эти лазеры имеют несколько серьезных недостатков, таких как быстрая деградация, токсичность и низкое качество излучения. Твердотельные лазеры более предпочтительны, чем лазеры на красителях и газовые лазеры, поскольку они надежны, компактны и долговечны.

Несмотря на значительную потребность в лазерах для ВУФ-УФ диапазона, число нелинейных материалов для генерации когерентного излучения в этом диапазоне очень мало. Например, наиболее широко используемыми нелинейно-оптическими материалами являются кристаллы титанил-фосфата калия KTiOPO_4 (КТП) и ниобата лития LiNbO_3 (LN). Они обладают высокими нелинейными коэффициентами: $d_{33}=15.4$ пм/В для КТП и 34.4 пм/В для LN. Однако диапазон прозрачности этих кристаллов достаточно ограничен: $0.35 - 4.5$ мкм и $0.4 - 5.5$ мкм, соответственно [44]. То же справедливо и для кристаллов LiTaO_3 (LT), которые обладают достаточно высоким нелинейным коэффициентом ($d_{33}=25$ пм/В), но их фундаментальный край поглощения находится на 280 нм [45].

Для генерации излучения в ультрафиолетовой области спектра широкое распространение получили кристаллы ряда боратов, которые имеют достаточно коротковолновую границу поглощения. Кристаллы пентабората калия $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (KB5) имеют нижнюю границу диапазона прозрачности на отметке 165 нм, однако их нелинейные коэффициенты чрезвычайно малы: $d_{33}=0.05$ пм/В [44]. Наиболее используемыми материалами являются $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (ВВО), LiB_3O_5 (LBO), CsB_3O_5 (СВО) и $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) [46 - 53]. Среди этих кристаллов ВВО имеет максимальную величину эффективного нелинейно-оптического коэффициента: $d_{\text{eff}}=2.3$ пм/В [46]. Его диапазон прозрачности составляет $0.189 - 3.5$ мкм [44]. Очевидно, перечисленные кристаллы не подходят для использования в качестве перспективных нелинейно-оптических материалов в ВУФ диапазоне. В последнее время

разрабатываются нелинейные кристаллы, в состав которых одновременно входят группа VO_3^- и F: $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$, $\text{BaAlVO}_3\text{F}_2$. Коротковолновый край поглощения этих кристаллов лежит в области 155-165 нм. Это перспективные нелинейные материалы, которые в настоящее время исследуются и пока не имеют широкого применения.

Кристаллы семейств $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{F}_5$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{II}}\text{F}_4$ представляют интерес для лазерной оптики ВУФ-УФ диапазона, но являются слабо изученными материалами. В литературе недостаточно надежной информации о структуре этих кристаллов, мало данных по фазовым переходам, не отработаны методики выращивания кристаллов оптического качества. С одной стороны, фторидные соединения привлекают максимальной по отношению к другим классам соединений (оксиды, галогениды и др.) шириной запрещенной зоны. Так, например, для кристаллов SrAlF_5 $E_g = 12 \text{ eV}$, для BaMgF_4 $E_g > 12 \text{ eV}$ [43]. С другой стороны, их коэффициент нелинейного преобразования очень низкий, поскольку существует корреляция между нелинейной восприимчивостью и шириной запрещенной зоны: материалы с широкой запрещенной зоной имеют низкие нелинейные коэффициенты. Однако в случае некоторых кристаллов эффективность нелинейного преобразования может быть увеличена.

Существуют кристаллические диэлектрики, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, то есть поляризацией, возникающей под влиянием внутренних процессов в диэлектрике в отсутствие внешних воздействий. Такие диэлектрики называют пьезоэлектриками. Спонтанная поляризация обусловлена несовпадением центров тяжести положительных и отрицательных зарядов, что имеет место только в случае достаточно низкой симметрии кристаллов. Направление спонтанной поляризации в кристалле определено и полярно и соответствует единичному направлению. Таким образом, кристаллы, обладающие спонтанной поляризацией, то есть кристаллы-пьезоэлектрики, должны принадлежать к одному из полярных классов симметрии (1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm). Основное физическое явление, характерное для пьезоэлектриков, - это способность кристалла изменять свою спонтанную поляризацию при изменении температуры, в линейном приближении $dP = g \times dT$, где g - пьезоэлектрический коэффициент. Некоторые полярные диэлектрики относятся к сегнетоэлектрикам.

Сегнетоэлектрики - это вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено при внешних воздействиях, например, электрическим полем. В большинстве случаев объем сегнетоэлектрического кристалла разбит на макрообласти - домены. Домены - это области кристаллографически и химически однородного твердого тела, отличающиеся друг от друга электрическими или другими свойствами.

Для многих технических применений диэлектриков, сегнетоэлектриков в частности, большое значение имеют фазовые превращения. Вблизи фазовых переходов структура вещества становится чувствительной к внешним воздействиям. При этом такие свойства как проводимость, диэлектрическая проницаемость, оптическая активность и др. резко изменяются, иногда на несколько порядков по величине. Фазовые переходы, возникающие при изменении параметров окружающей среды в кристаллах диэлектриков некоторых классов, сопровождаются существенной перестройкой их электронной, дипольной или иных подсистем, которая связана с изменением их симметрии в окрестности фазового перехода. Эта особенность используется во многих видах приборов и устройств электронной техники и приборостроения. Сегнетоэлектрический кристалл может быть в параэлектрическом и сегнетоэлектрическом состоянии, переход между которыми определяется температурой фазового перехода (точка Кюри). При температурах, превышающих точку Кюри, кристалл находится в параэлектрической фазе и спонтанная поляризация равна нулю. При переходе вещества в сегнетоэлектрическую фазу дипольные моменты структурных единиц кристалла преимущественно выстраиваются в определенном направлении. Это направление определяется кристаллической структурой.

Путем приложения внешнего электрического поля (коэрцитивного поля) к кристаллам-сегнетоэлектрикам можно получать нелинейные элементы, состоящие из множества доменов с противоположным направлением вектора спонтанной поляризации. В результате эффективность нелинейного преобразования может быть многократно увеличена в сравнении с монодоменным кристаллом [54]. Этот механизм называют квазифазовым синхронизмом при нелинейно-оптическом преобразовании. В данном случае оказывается возможным взаимодействие между любыми волнами с длиной в диапазоне прозрачности кристалла без ограничений, связанных с фазовым синхронизмом. Это приводит к значительному расширению диапазона преобразования, при этом используется максимальный тензорный нелинейный коэффициент. Наиболее успешно квазифазовый синхронизм реализован для кристаллов КТР и LNO [55, 56]. Но, как было сказано выше, эти материалы не подходят для применения в ВУФ диапазоне.

Кристаллы семейства фторидов $BaMF_4$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) относятся к классу сегнетоэлектриков и в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных материалов для преобразования лазерного излучения в коротковолновом диапазоне. Они нецентросимметричны (пространственная группа C_{4v}) и обладают широким диапазоном прозрачности [57 - 61]. Так, $BaMgF_4$ прозрачен от 125 нм до 13 мкм [45]. Температура Кюри для этого кристалла составляет 990°C и превышает температуру плавления (865°C) [59]. При этом

его нелинейный коэффициент довольно низкий: $d_{32}=0.039$ пм/В [62]. Было установлено, что для BaMgF_4 квазифазовый синхронизм реализуется на всем диапазоне прозрачности. Величина коэрцитивного поля равна 95 кВ/см [43]. Известно, что длина генерирующей волны зависит от размера доменов в структуре сегнетоэлектрика. Расчеты показали, что для того чтобы получить генерацию второй гармоники первого порядка при длинах волн 193 и 248 нм в кристалле BaMgF_4 , ширина доменов должна составлять 2-3 и 5-10 мкм, соответственно. На сегодняшний день минимальный размер доменов в полученной периодической структуре данного кристалла составляет 6.6 мкм. Следовательно, необходимо отрабатывать методики получения образцов с шириной доменов меньше 2-3 мкм, чтобы реализовать нелинейное преобразование в твердотельных лазерах в ВУФ диапазоне [45].

На данный момент кристаллы BaMgF_4 являются единственным потенциальным материалом для преобразования лазерного излучения в ВУФ диапазоне, поэтому существует необходимость в поисках альтернативного, более эффективного кристалла. С этой точки зрения исследовался ряд AMgF_4 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). Следует отметить, что эти кристаллы получают только искусственным путем, в природе не обнаружены соединения $A^{2+}\text{MgF}_4$. По мере уменьшения радиуса катиона A от Ba к Ca изменяется стабильность соединения. Это наблюдается при исследовании кристаллов смешанного состава $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MgF}_4$: по мере увеличения количества стронция в структуре длины связей $A - \text{F}$ меняются, вследствие чего координационные полиэдры катионов искажаются, структура становится менее стабильной [63]. Ион кальция меньше иона стронция, и его введение в состав приводит к образованию более сложного соединения переменного состава $\text{Ba}_2\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_4\text{F}_{14}$ [64].

Кристаллы SrMgF_4 принадлежат к семейству AMgF_4 ($A = \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Sm}$). Впервые данное соединение было получено и описано еще в 1980 г. [62]. Исследована система $\text{SrF}_2 - \text{MgF}_2$, построена фазовая диаграмма – Рис. 1.11 [65], согласно которой SrMgF_4 плавится инконгруэнтно. Из диаграммы видно, что для получения чистого соединения необходимо строгое соблюдение стехиометрии, что не просто достигается, учитывая летучесть фтора. О сложности выращивания кристаллов SrMgF_4 говорит и тот факт, что в литературе практически отсутствуют данные по получению и исследованию монокристаллов, в большей части работ описаны результаты, полученные на порошках. Попытки получить SrMgF_4 осаждением из водного раствора не дали хорошего результата [66]. В результате экспериментов удалось получить только *мелкодисперсные* порошки, которые разлагались при нагревании. Поэтому выращивание кристаллов SrMgF_4 является отдельной задачей, для выполнения которой требуется особая методика.

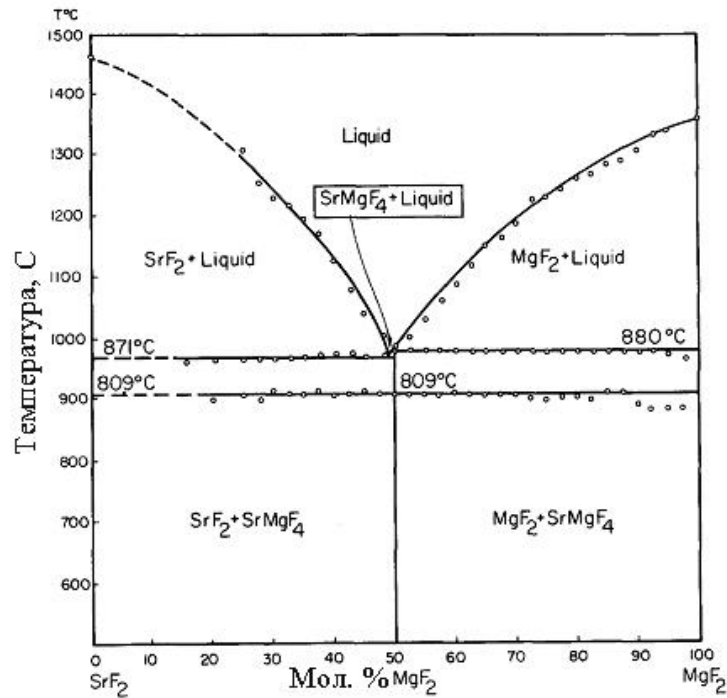


Рисунок 1.11. Фазовая диаграмма SrF₂ – MgF₂ [65].

Пространственная группа для всего семейства AMgF₄ первоначально была определена как Cmcm [62]. Однако в 2001 г. Ishizawa et al опубликовали результаты рентгеноструктурного анализа монокристалла SrMgF₄, согласно которым его кристаллическая структура является нецентросимметричной и описывается симметрией P2₁ [67]. Основываясь на этих данных, Abrahams предположил сегнетоэлектрическую природу данного фторида [68]. Согласно его теоретическим расчетам температура Кюри для SrMgF₄ должна составлять примерно 177°C, а при более высокой температуре структура должна меняться на центросимметричную с пространственной группой P2₁/m. Однако до настоящего времени эти теоретические расчеты не имели экспериментального подтверждения. Вообще, несмотря на давность открытия, SrMgF₄ был исследован достаточно слабо. Ряд исследований был посвящен изучению спектроскопических свойств этих кристаллов, легированных Sm [69], Ce [70], Eu и Tb [71, 72]. В результате было установлено, что легирующие элементы входят в позицию стронция, при этом для Sm, например, наблюдалась интенсивная люминесценция (Рис. 1.12). В литературе нет данных, связанных с изменением структуры кристалла при легировании.

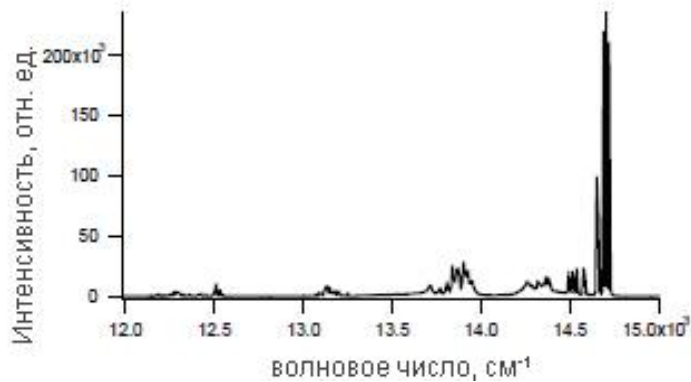


Рисунок 1.12. Спектр излучения $\text{SrMgF}_4:\text{Sm}^{2+}$, полученный при $T=50\text{K}$ и $\lambda=488\text{ nm}$.

Очевидно, что в силу возможной перспективности использования кристаллов SrMgF_4 необходимо дальнейшее изучение их кристаллической структуры, оптических, спектроскопических и других свойств, а также исследование на предмет фазовых превращений и сегнетоэлектрической природы.

1.3. Метод выращивания кристаллов галогенидов

Выбор метода кристаллизации зависит от свойств вещества. Поскольку кристаллы галогенидов, как правило, гигроскопичны, важным условием при их выращивании является отсутствие контакта с атмосферой. Кроме того, при выращивании, например, кристаллов фторидов во избежание нарушения стехиометрии вследствие летучести компонентов в системе над расплавом должна быть создана специальная атмосфера, содержащая летучие компоненты кристаллизующего вещества. Поэтому наиболее удобным способом кристаллизации в данном случае является метод Стокбаргера-Бриджмена, при котором вещество на всем протяжении процесса находится в замкнутом контейнере (Рис. 1.13).

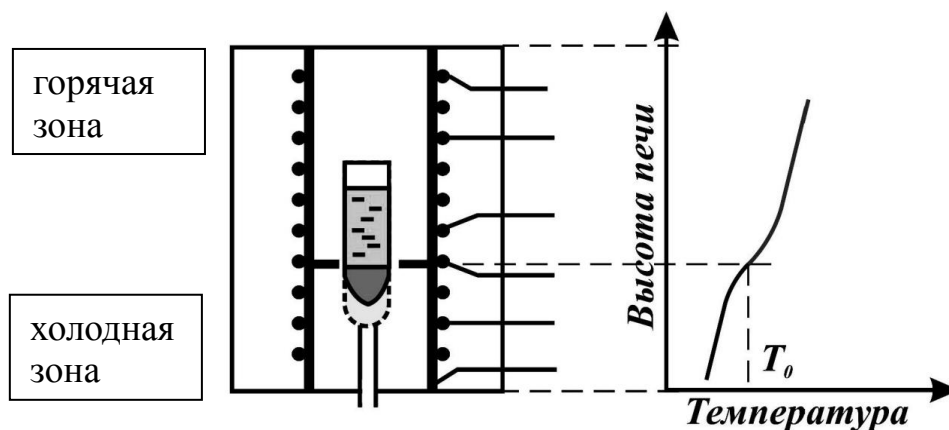


Рисунок 1.13. Схема метода Стокбаргера-Бриджмена.

Для придания кристаллам необходимых свойств (оптических, сцинтилляционных и др.) в их состав часто вводят определенные примеси, что в значительной степени влияет на процессы кристаллизации.

При выращивании кристаллов методом Стокбаргера-Бриджмена в вертикальном варианте перемешивание осуществляется только за счет конвективных потоков. При этом характерное вертикальное распределение температуры вдоль ростового контейнера (сверху более горячее) оказывает замедляющее действие на термогравитационную конвекцию, и последняя существует в расплаве в основном только за счет слабых радиальных градиентов температуры. (Рис. 1.14)

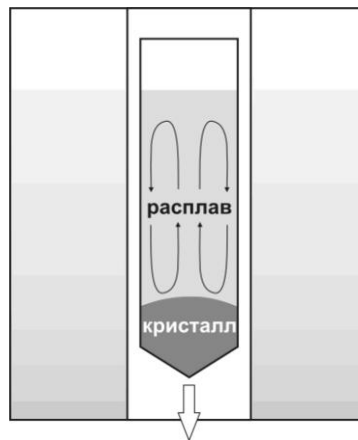


Рисунок 1.14. Схема потоков термогравитационной конвекции при выращивании кристаллов методом Стокбаргера-Бриджмена (вертикальный вариант).

Поэтому движение примеси в расплаве обусловлено главным образом диффузией. Захват примеси растущим кристаллом определяется совместным протеканием объемных и поверхностных процессов на границе раздела фаз. Захват примеси может быть равновесным или неравновесным. Равновесный захват описывается равновесными коэффициентами распределения примеси, а неравновесный - эффективными коэффициентами распределения примеси.

Равновесный коэффициент распределения осуществляется при условии:

$$V_{н.р.} \leq \frac{D_{мс}}{a^*},$$

где $V_{н.р.}$ - скорость нормального роста, $D_{тв}$ - коэффициент диффузии примеси в твердой фазе (он показывает, какое количество вещества переходит за единицу времени через единичное сечение при градиенте концентрации, равном единице), a^* - высота растущего слоя

(в условиях нормального механизма роста величина соизмерима с межатомным расстоянием). $V_{н.р.}$, обеспечивающая равновесный захват, зависит от природы примеси.

При постоянных температуре и давлении коэффициент распределения определяется как:

$$k_0 = \frac{C_{имс}}{C_{ижс}}$$

где $C_{итв}$ - концентрации примеси в твердой фазе, $C_{иж}$ - концентрация примеси в жидкой фазе. Как правило, значения k_0 определяются расчетным путем с использованием фазовых диаграмм.

Поскольку кристалл растет с определенной конечной скоростью, коэффициент распределения отличается от равновесного. Эффективный коэффициент распределения равен:

$$k_{эф} = \frac{C_{имс}^{ср}}{C_{ижс}^{ср}}$$

где $C_{итв}^{ср}$, $C_{ижс}^{ср}$ – средние концентрации i -й примеси в твердой и жидкой фазах, соответственно.

Существует связь между значениями эффективного коэффициента распределения, параметров процесса и равновесного коэффициента распределения примеси, которое определяется уравнением Бартона-Прима-Слитхера:

$$k_{эф} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V_{н.р.} \delta / D_{ж})}$$

где δ – толщина диффузионного слоя, в котором перенос примеси осуществляется только за счет процессов диффузии (δ зависит от параметров процесса выращивания кристалла); $D_{ж}$ – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе.

Из данного уравнения следует, что чем выше скорость нормального роста, тем ближе значение $k_{эф}$ к 1. Если скорость роста непостоянна, то в процессе роста изменяется и $k_{эф}$ и в выращиваемом кристалле наблюдается слоистое распределение примеси.

Очевидно, что для разных случаев значение $k_{эф}$ может быть либо больше 1, либо меньше.

Согласно Мочалову [2010], когда $k_{эф} < 1$, если расплав вначале имеет однородную концентрацию C_0 , то первый слой растущего кристалла будет иметь концентрацию $k_{эф}C_0$. В дальнейшем процесс кристаллизации будет приводить к увеличению концентрации примеси в пограничном слое расплава, что сопровождается соответствующим ростом концентрации примеси в кристалле. Это увеличение продолжается до тех пор, пока не установится стационарное состояние. Оно наступает тогда, когда количество примеси, отталкиваемое растущим кристаллом в расплав, станет равным количеству примеси, диффундирующей из-за

установившегося градиента концентрации от границы раздела в глубь расплава. Скорость отталкивания примеси зависит от скорости кристаллизации.

Установление стационарного состояния означает, что избыточное количество примеси близ границы должно быть постоянным. Иначе говоря, количество примеси, входящее в эту область из остальной части расплава, должно быть равно количеству примеси, уходящему в кристалл, то есть концентрация примеси в кристалле равна начальной концентрации примеси в расплаве [73].

Когда фронт кристаллизации приближается к концу образца, примесь переходит в последние участки растущего кристалла. Распределение примеси в начальной части кристалла, которая формировалась до установления стационарного состояния, должно удовлетворять следующим условиям:

- концентрация примеси непрерывно возрастает, начиная от значения $k_{эф}C_0$, асимптотически приближаясь к C_0 по мере удаления от начала кристалла;
- поскольку общее количество примеси в системе не меняется, вся примесь, не вошедшая в кристалл, должна находиться в расплаве.

Распределение примесей в слитке представлено на Рис. 1.15 [74].

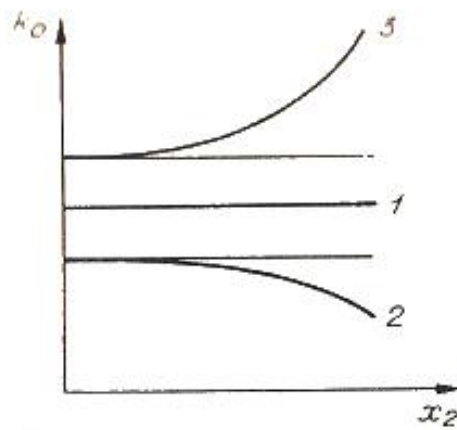


Рисунок 1.15. Распределение примесей в слитке при кристаллизации без перемешивания расплава (k – эффективный коэффициент распределения примесей, 1- $k=1$, 2- $k>1$, 3- $k<1$) [74].

Поскольку граница раздела движется с конечной скоростью, зачастую процесс диффузии примеси, оттесняемой в расплав растущим кристаллом, не успевает завершиться: атомы примеси начинают скапливаться у фронта растущего кристалла, создается обогащенный примесью слой расплава. Распределение примеси в расплаве характеризуется градиентом концентрации, направленным от поверхности раздела в сторону расплава. Чем больше скорость кристаллизации, тем меньше время для диффузии примеси в расплав, тем больше градиент концентрации (и тем меньше толщина диффузионного слоя δ) [73].

В соответствии с фазовой диаграммой каждая точка расплава будет иметь свою определенную температуру ликвидуса. Так как содержание примеси в расплаве, прилегающем к границе раздела, повышается, равновесная температура ликвидуса в этой области должна понижаться (Рис. 1.16).

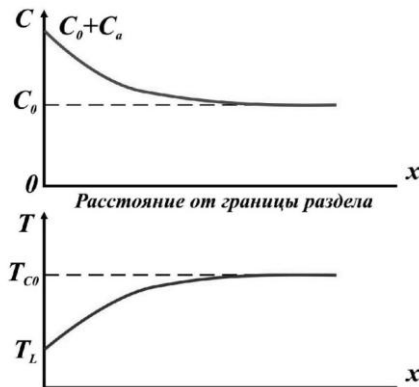


Рисунок 1.16. Концентрация примеси и равновесная температура ликвидуса близ фронта кристаллизации (C_a – избыточная по сравнению с начальной концентрация примеси в расплаве) [73].

В расплаве существует температурный градиент, созданный для того, чтобы обеспечить процесс роста кристалла. Если при этом температура расплава на некотором расстоянии x от поверхности раздела будет ниже температуры ликвидуса, то расплав окажется переохлажденным на всем протяжении x . Переохлаждение будет иметь место, несмотря на то, что температура расплава выше, чем температура поверхности раздела фаз. В данной ситуации кристалл приобретает роль зародыша, который вызовет самопроизвольное затвердевание переохлажденного расплава, стремясь устранить переохлаждение. Такое переохлаждение называется концентрационным (Рис. 1.17).

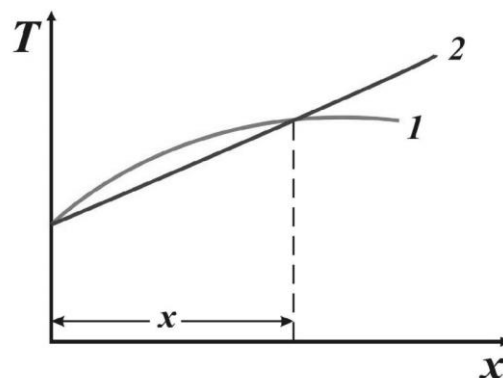


Рисунок 1.17. Концентрационное переохлаждение расплава:
1 – равновесная температура ликвидуса; 2 – температура расплава.

Величина концентрационного переохлаждения равна разнице между температурой ликвидуса для данной концентрации примесей и действительной температурой расплава на данном расстоянии x от поверхности раздела. Чем больше скорость роста, тем уже диффузионный слой δ , тем быстрее приближается температура ликвидуса для данной концентрации примесей к своему предельному значению, характерному для однородной концентрации C_0 .

Для случая $k_{эф} > 1$ сохраняются те же закономерности. Здесь концентрационное переохлаждение вызвано понижением равновесной температуры ликвидуса слоя расплава, прилегающего к фронту кристаллизации и содержащего меньшее количество примеси (Рис. 1.18).

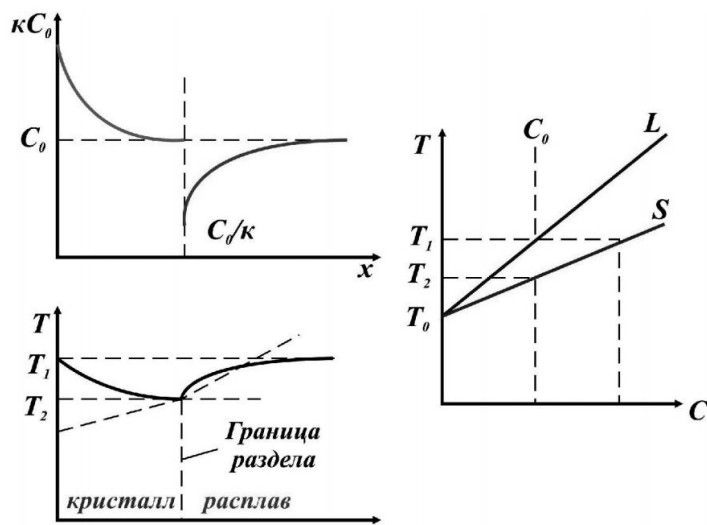


Рисунок 1.18. Распределение примеси (а) и температуры (б) вдоль слитка при $k_{эф} > 1$ [73].

Согласно Мочалову [2010], наиболее важными факторами, ответственными за формирование концентрационного переохлаждения, являются, во-первых, недостаточное перемешивание (отсутствие принудительной конвекции) и высокая скорость кристаллизации, а во-вторых, чистота исходных веществ. Если в процессе приготовления шихты используются исходные реактивы без дополнительной очистки, то выращивание материала оптического качества становится трудновоспроизводимой и зачастую невыполнимой задачей. Поэтому нередко исходные вещества с целью дополнительной очистки от посторонних примесей подвергают направленной кристаллизации.

Помимо упомянутой выше возможности выращивать кристаллы без контакта с внешней средой и создания специальной атмосферы и избыточного давления над расплавом преимуществами метода Стокбаргера-Бриджмена являются возможность контролировать

процесс роста кристалла на любой стадии, а также большая скорость роста по сравнению с методами выращивания из раствора или газовой фазы.

Один из недостатков заключается в сложности подбора оптимального режима кристаллизации. Но основной проблемой является то, что в итоге закристаллизовывается весь объем расплава, поэтому полученный монокристалл может быть деформирован из-за разности коэффициентов термического расширения вещества и стенок контейнера. В результате в слитке могут возникать дислокации, блоки и другие дефекты, которые отрицательно сказываются на функциональных свойствах выращенных кристаллов. Чтобы избежать этого, необходимо знать природу и условия образования тех или иных дефектов и в соответствии с этим тщательно подбирать методику синтеза и выращивания.

1.4. Образование дефектов в кристаллической структуре и их влияние на свойства кристаллов

В реальной кристаллической структуре присутствуют дефекты различного типа, которые оказывают существенное влияние на свойства кристаллов. Такими структурночувствительными свойствами являются электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, пластичность, прозрачность, окраска кристаллов и т.п. Классификация дефектов обычно осуществляется по числу пространственных измерений, в которых нарушения структуры кристалла простираются на расстояния, значительно превышающие параметры элементарной ячейки. Таким образом, выделяют четыре класса дефектов: точечные, линейные, плоские и объемные.

Точечные дефекты

Различают собственные точечные дефекты (вакансии, атомы в междоузлиях) и примесные.

Когда атомы кристалла вследствие нагрева приобретают высокую кинетическую энергию, достаточную для отрыва от равновесного положения в кристаллическом пространстве, образуются вакансии. В ионных кристаллах галогенидов обычно возникают дефекты по Шоттки, когда вследствие плотной структуры образование междоузельных атомов затруднено и энергетически невыгодно, поэтому в результате теплового движения атомы из приповерхностного слоя могут выйти из кристалла на поверхность, а образовавшаяся вакансия мигрирует затем в объем кристалла. Вакансия аниона, т.е. отсутствие отрицательного заряда,

проявляется как эффективный положительный заряд, а вакансия катиона – как эффективный отрицательный заряд.

Легирование выращиваемых кристаллов как правило приводит к образованию дефектов. В случае введения примесных ионов в структуру они могут либо замещать собственные ионы по их позициям в решетке, либо встраиваться в междоузлия, полости. Согласно критерию Гольдшмидта если разница в размерах замещаемого и замещающего ионов превышает 15% от размера меньшего из них, такое замещение не может быть изоморфным (проходить без изменений в структуре). Соответственно, в таких случаях могут возникать искажения в кристаллической решетке. То же касается и случая вхождения примесных ионов в полости в структуре: их размеры должны быть достаточными для предотвращения возникновения искажений. При введении в структуру неизовалентных легирующих ионов помимо искажений кристаллической решетки возможно образование вакансий, которое имеет место в связи с необходимостью компенсации заряда. Часто в данном случае для компенсации заряда вместе с легирующей примесью вводят содопант, при этом неизбежно возникновение точечных дефектов.

Линейные дефекты

К линейным дефектам относят дислокации - образующиеся при сдвиге в кристалле линии, разделяющие область, где произошел сдвиг, от области без сдвига. По положению линии дислокации выделяют краевые, винтовые и смешанные дислокации (Рис. 1.19).

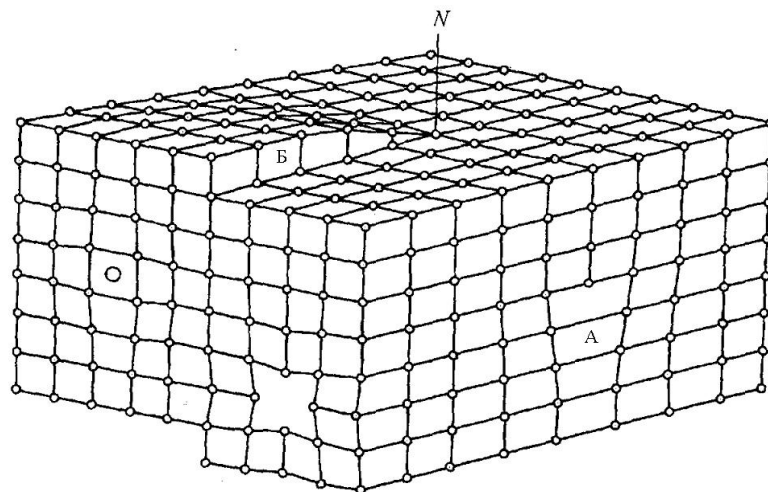


Рисунок 1.19. Дислокации: А – краевая; Б – винтовая, N – ось винтовой дислокации [75].

Чаще всего дислокации в кристалле образуются в процессе его выращивания. Они берут свое начало от зародышей при спонтанном зародышеобразовании или от затравок, а также случайных грубых нарушений кристаллической решетки, например, включений. (Рис. 1.20)

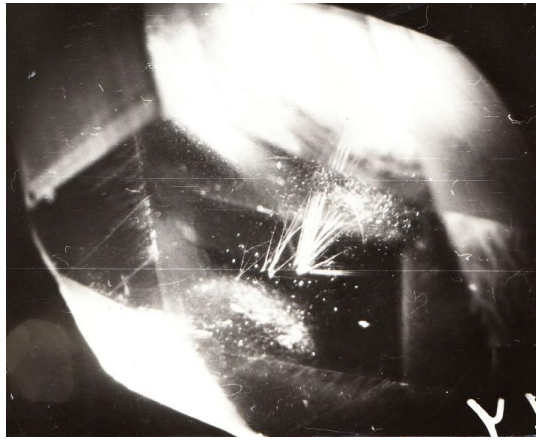


Рисунок 1.20. Линейные дефекты в кристалле пентабората калия $\text{KB}_5\text{O}_8 \times 4\text{H}_2\text{O}$ в рассеянном свете.

Во всех реальных кристаллах одновременно содержатся и дислокации, и точечные дефекты. Согласно Вильке [1977], между ними всегда есть некоторое взаимодействие. Так, вакансия стремится «стянуть» решетку вокруг себя и является центром растяжения, междоузельный атом является сильным центром отталкивания и вызывает в решетке напряжения сжатия. Области сжатия и растяжения существуют и вокруг дислокаций, имеющих краевую составляющую. Между такими дислокациями и точечными дефектами возникают упругие взаимодействия, в результате которых междоузельные атомы и вакансии притягиваются к дислокации. В области растяжения возникает повышенная концентрация междоузельных атомов и пониженная концентрация вакансий, а в области сжатия – наоборот. Если в кристалле имеются примесные атомы, то они также взаимодействуют с дислокациями, притягиваются ими и располагаются вокруг них [76]. Это важно учитывать при легировании кристаллов, поскольку возникающее неоднородное распределение примеси может значительно ухудшать его функциональные характеристики.

Плоские дефекты

К плоским дефектам относятся дефекты структуры с двумерным протяжением: границы зерен, двойники, дефекты упаковки, межфазные границы, домены.

Границы зерен являются самыми грубыми двумерными дефектами внутри кристалла и представляют собой поверхности раздела между двумя монокристаллами различной

ориентации, примыкающими друг к другу без нарушения сплошности (Рис. 1.21). Они могут появляться при выращивании кристалла из-за мелких частиц посторонней фазы, которые осаждаются на растущем кристалле и посредством эпитаксиального воздействия индуцируют рост кристаллитов в других ориентировках. Кроме того, в процессе выращивания могут быть образованы так называемые границы субзерен, которые, по сути, представляют собой двумерные совокупности дислокаций [77]. Такие дефекты могут возникать во время роста при высоких пересыщениях, а также в результате взаимодействия кристаллизующего материала со стенками контейнера при затвердевании.

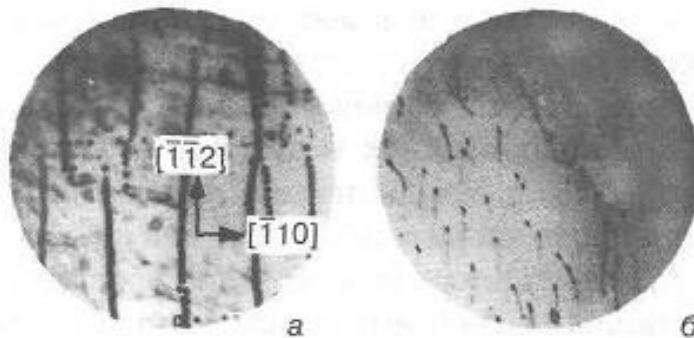


Рисунок 1.21. Образование малоугловых границ в монокристаллах кремния, выращенных в направлении $[111]$: а – микрография протравленного в селективном травителе поперечного сечения монокристалла по плоскости $[111]$; б – объемная микрофотография участка, снятая в инфракрасном излучении [77].

Двойники представляют собой кристаллические образцы, состоящие из закономерно разориентированных по отношению друг к другу областей. Двойники могут возникать в процессе роста кристалла в результате несовершенства затравки или несовершенного нарастания на затравку, взаимодействия со стенками ростового контейнера или с включениями, а также при высоких скоростях роста после спонтанного зародышеобразования (ростовые двойники). Термическое напряжение при росте и механическое воздействие также могут привести к образованию двойников (деформационные двойники).

В монокристаллах, которые обнаруживают явление спонтанной магнитной или электрической поляризации, области с различным направлением поляризации называются доменами. Домены симметричны друг другу и могут описываться как двойниковые образования. Граница между двумя доменами носит название доменной стенки и может рассматриваться как двумерный дефект. Разбиение кристалла на домены не сопровождается обрывом кристаллической решетки и в первом приближении не создает изменений ее симметрии. Вместе с тем возникновение электрических полей в области доменной стенки приводит к появлению дополнительных механических напряжений [78]. Для кристаллов

ферроэлектриков поляризация доменов может быть изменена воздействием внешнего поля, что позволяет использовать их для различных применений (п. 1.2.2.). На Рис. 1.22 показана доменная структура сегнетоэлектрического кристалла BaMgF_4 , полученная под воздействием коэрцитивного поля 95 кВ/см [43].



Рисунок 1.22 Фотография среза кристалла BaMgF_4 , периодически поляризованного с образованием доменов шириной 6.6 мкм.

В реальной кристаллической структуре присутствуют дефекты различного типа, чье присутствие негативно сказывается на возможности управлять доменной структурой при внешнем воздействии, поскольку они препятствуют движению доменной стенки под действием электрического поля. В таких случаях говорят, что доменная стенка закрепляется на дефектах. Только при приложении достаточно сильного электрического поля доменной стенке удается преодолеть потенциальный барьер и продолжить свое движение.

Трехмерные дефекты

К трехмерным дефектам относятся неоднородности распределения каких-либо компонентов или включения других фаз. Оба проявления обусловлены неравномерностью в вещественном составе и поэтому проявляются в многокомпонентных системах. Кроме того, при выращивании кристаллов важными факторами являются взаимодействие с ростовым контейнером, рабочей атмосферой и др.

Под включениями подразумеваются относительно мелкие объемные области другого вещественного состава с отчетливой фазовой границей. Влияние включений на свойства кристаллов может быть весьма значительным. Согласно Вильке [1977], возникновение

включений посторонних фаз в кристаллах может быть обусловлено кинетическими или термодинамическими факторами.

Кинетически обусловленные включения образуются вследствие особенностей процесса выращивания. Так, при выращивании кристаллов из расплава часто констатируются включения пузырьков газа. При расплавлении остаточные газы, которые находятся в порах порошка, или адсорбированы, или возникают при высвобождении примесей, могут во время выращивания оставаться включенными в виде пузырьков в вязкий расплав и попадать в кристалл. Чтобы избежать этих пузырьков, нужно пользоваться чистым, свободным от пыли исходным материалом, перегревать расплав и применять вакуум при расплавлении.

Кристаллы из многокомпонентных систем, которые выращиваются далеко от нормальных условий состояния, особенно при росте из расплава с высокой температурой плавления, при нормальных условиях могут достичь многофазной области диаграммы состояния, так что возможно возникновение пересыщения и выделения составных частей. Часто такие включения ориентированы относительно матричного кристалла и обнаруживают характерные кристаллографически определенные формы [76]. На Рис. 1.23 показаны твердофазные включения AlOF в кристалле SrAlF_5 . Их возникновение связано с наличием кислородосодержащих примесей в исходных компонентах SrF_2 и AlF_3 , от которых очень трудно избавиться. Поэтому важным этапом получения данного кристалла является очистка исходных реагентов и строгое соблюдение стехиометрии при выращивании.

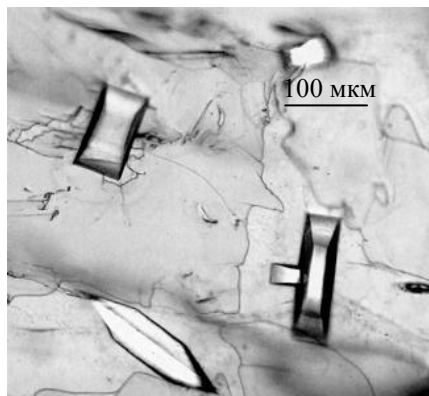


Рисунок 1.23. Включения AlOF в кристаллах SrAlF_5 .

Неоднородное распределение компонентов зачастую вызвано концентрационным переохлаждением. При образовании зоны концентрационного переохлаждения гладкая поверхность границы раздела перестает быть стабильной. Любое продвижение участка границы раздела в расплав, вызванное случайными флуктуациями, будет распространяться в область переохлажденной зоны. Образовавшийся при этом выступ будет отталкивать примесь в расплав и создавать распределение примеси перед собой, аналогичное тому, которое имеет место в

других точках границы раздела. Это приводит к установлению радиального градиента концентрации. Примесь оттесняется к периферии растущего выступа. Концентрация примеси у основания выступа будет повышаться, а температура ликвидуса – падать. На некотором расстоянии от выступа условия на границе раздела кристалл-расплав практически не зависят от наличия выступа. Таким образом, выступ имеет некоторую сферу влияния на границе раздела, за пределами которой условия благоприятны для образования новых стабильных выступов. В результате на первоначально гладкой поверхности раздела образуется множество выступов, которые по мере увеличения их количества располагаются так, чтобы круги их влияния образовывали плотную структуру с ячейками гексагональной формы, поверхность раздела приобретает ячеистую структуру (Рис. 1.24). При $k_{эф} < 1$ в результате сегрегации примеси у основания выступов ее концентрация возрастает на границах ячеек. При $k_{эф} > 1$ примесь будет выделяться преимущественно в центре ячеек [73]. Ячеистая структура оказывает значительное влияние на функциональные свойства кристаллов. Так, например, в монокристаллах полупроводников она приводит к нарушению однородности распределения сопротивления.

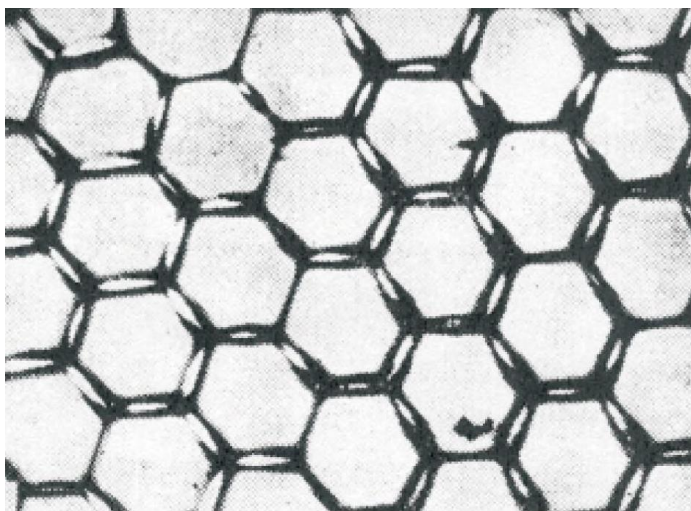


Рисунок 1.24. Ячеистая структура фронта роста алюминия, выявленная методом декантации [76].

Все эти особенности должны учитываться при разработке методик синтеза и предварительной очистки исходных компонентов, а также при выборе оптимальных параметров процесса выращивания кристаллов.

1.5. Выводы к Главе 1

В результате проведенного обзора и анализа литературных данных по функциональным кристаллам стронцийсодержащих галогенидов, основываясь на особенностях соединений данного подтипа, для исследования были выбраны группы функциональных материалов:

- сцинтилляционные кристаллы для регистрации ионизирующего излучения
- нелинейно-оптические кристаллы для преобразования когерентного излучения

В настоящее время данные группы материалов необходимы и имеют множество применений: от медицины и экологии до военной промышленности и исследований в открытом космосе.

Проведенный анализ показал, что среди существующих сцинтилляционных кристаллов на данный момент самым перспективным материалом является $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, поскольку обладает наилучшими сцинтилляционными характеристиками. С.М. Wilson et al [2008] было установлено, что наилучшими значениями энергетического разрешения и световых выходов обладают кристаллы, содержащие 5% европия, в то время как более короткое время затухания свойственно кристаллам, содержащим 2% европия [11]. Опираясь на эти данные, в качестве объекта исследования были выбраны кристаллы, содержащие 3% европия. Большая величина времени затухания ограничивает применение кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$. Оптимизировать этот показатель может замена Eu^{2+} на ион PЗЭ^{3+} . Легирование матрицы SrI_2 ионами Ce^{3+} привело к значительному ухудшению сцинтилляционных характеристик, поэтому необходимо выбрать другой активатор. В результате анализа литературных данных было установлено, что наименьшие времена затухания в матрицах галогенидов свойственны иону Pr^{3+} . Поэтому именно он рассматривался в качестве перспективного легирующего иона, с помощью которого возможно добиться сокращения времени затухания. Поскольку получение иодида празеодима является весьма непростой задачей, на начальных этапах работы в качестве модели в матрицу SrI_2 вводили ион Nd^{3+} . Неодим, как правило, не используется в качестве легирующей примеси в кристаллах галогенидов, так как для него люминесценция тушится за счет безызлучательных переходов на многочисленные f-уровни в его электронной структуре [79].

Помимо этого вследствие гигроскопичности выращивание кристаллов иодидов является отдельной проблемой. Поэтому в работе с этим материалом были поставлены следующие задачи:

- оптимизация условий синтеза и роста иодидов;
- поиск активатора - иона PЗЭ^{3+} , который обеспечит оптимизацию времени затухания при сохранении прочих характеристик.

Иногда для достижения хорошего коэффициента вхождения в структуру неизовалентной легирующей примеси необходим содопант – компенсатор заряда. Для того чтобы оценить его

необходимость в данном случае, одной из задач стало введение в матрицу SrI_2 иона $\text{P3}\Theta^{3+}$ с содопантом (NaI) и без него.

Ввиду неустойчивости иодидов и, соответственно, сложности их применения, целесообразным представляется рассмотрение кристаллов бромидов. Поиск эффективного сцинтилляционного материала для регистрации тяжелого, например, гамма-излучения должен осуществляться в направлении увеличения плотности структуры. На этом основании в качестве одного из объектов исследования были выбраны соединения $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$. Поскольку оказалось, что система $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ совершенно не исследована, была поставлена задача получить смешанные соединения с различным соотношением исходных бромидов, разработать оптимальную методику получения, определить их структуру и исследовать свойства.

При поиске перспективных нелинейно-оптических кристаллов целесообразно рассматривать кристаллы фторидов, поскольку они обладают такими свойствами, как стабильность, высокая устойчивость к оптическим повреждениям, большая ширина запрещенной зоны и прозрачность в широкой области спектра. Поэтому они перспективны для преобразования излучения в ВУФ-УФ области спектра, что на сегодняшний день актуально в связи с отсутствием эффективного материала для данного диапазона. Кристаллы, прозрачные в коротковолновой области, как правило, имеют низкие нелинейные коэффициенты. Повышение эффективности преобразования можно достичь путем изготовления периодических микроструктур. Для осуществления этого эффекта кристаллы должны быть сегнетоэлектриками и иметь фазовый переход. В настоящее время кристаллы BaMgF_4 являются фактически единственным сегнетоэлектрическим материалом, на котором получают периодическую структуру для преобразования излучения в коротковолновом диапазоне. В качестве объекта изучения для данной работы были выбраны кристаллы SrMgF_4 . Теоретические расчеты показали, что они с большой вероятностью могут являться сегнетоэлектриками. На данный момент основные задачи в исследовании этого материала заключаются в изучении их кристаллической структуры, спектроскопических свойств, а также исследование на предмет наличия фазовых переходов и сегнетоэлектрической природы.

Обзор литературных данных по получению указанных кристаллов показал, что оптимальным методом выращивания является метод Стокбаргера-Бриджмена. Все три группы соединений имеют особенности, осложняющие выращивание качественных кристаллов. Так, иодиды и бромиды чрезвычайно гигроскопичны. В этой связи главным преимуществом метода Стокбаргера-Бриджмена является возможность выращивать кристаллы без контакта с атмосферой. Летучесть фтора приводит к необходимости создания специальных условий при выращивании кристаллов SrMgF_4 , позволяющих сохранять стехиометрию. Данный метод дает

возможность ограничить потери летучего компонента благодаря закрытой системе и возможности создания специальной атмосферы над расплавом. Кроме того, метода Стокбаргера-Бриджмена относительно прост в исполнении. Эти особенности учитывались при проведении экспериментов по выращиванию исследуемых кристаллов.

На основании результатов проведенного анализа были выбраны следующие объекты исследования:

- кристаллы иодидов $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$,
- кристаллы бромидов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$
- кристаллы фторидов SrMgF_4

Для указанных объектов разрабатывались методики синтеза и роста, исследовались кристаллические структуры и основные свойства.

Глава 2. Техника экспериментов и методики исследований кристаллов

2.1. Синтез и выращивание кристаллов Sr-содержащих галогенидов

2.1.1. Синтез и выращивание кристаллов SrI₂:PЗЭ

Синтез иодида стронция

Исходными веществами были карбонат стронция SrCO₃ марки ОСЧ и иодистоводородная кислота марки ЧДА. Иодистоводородная кислота нагревалась до температуры около 130°C. После нагревания в кислоте растворялся при постоянном перемешивании карбонат стронция в пропорции 56г порошка на 100мл HI. Полученный таким образом раствор упаривался при постоянной температуре около 130°C на 25% с выделением газа. Процесс упаривания продолжался до постоянного веса. Процесс упаривания занимал около четырех часов. Следует отметить, что с повышением вязкости раствора повышалась и его температура: от 130° до 155°C.

После упаривания вязкий раствор охлаждался на фторопластовой изложнице до затвердевания. Полученное твердое вещество измельчалось до кусочков размером не более 1 см и оставлялось на воздухе при комнатной температуре на 2 суток, в течение которых из него улетучивался избыточный иод. Цель этой процедуры заключается в том, чтобы избавиться от сильного загрязнения аппаратуры в дальнейшем. По мере улетучивания газообразных продуктов первоначальный буро-коричневый цвет изменялся до белого.

На основе данных, полученных при взвешивании в процессе синтеза, было установлено, что вещество содержало кристаллогидраты иодида стронция. Т.е. осуществленная реакция имела вид:



Поэтому следующим этапом работы стало удаление воды и получение чистого SrI₂.

Исследования процессов дегидратации в работе [80] показали, что удаление воды проходит в несколько этапов:

1. При температуре около 100°C удаляется часть молекул воды.
 2. При температуре выше 200°C из структуры уходят оставшиеся молекулы воды.
- Эта особенность хорошо отражена на Рис. 2.1.

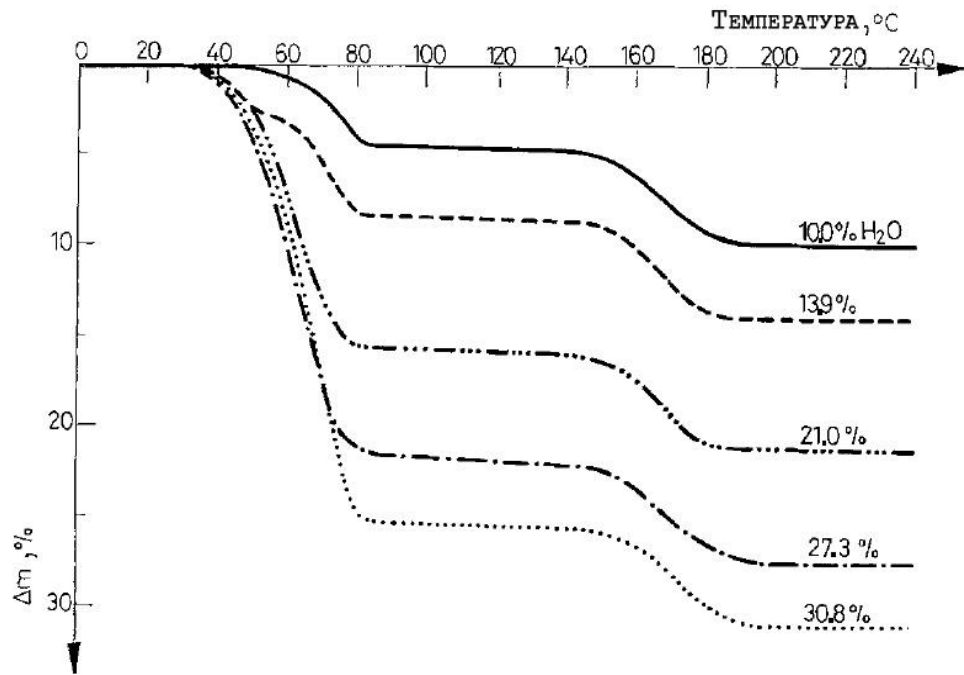


Рисунок 2.1. Графики термического разложения кристаллогидратов иодида стронция.

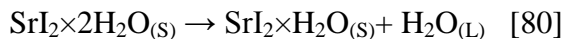
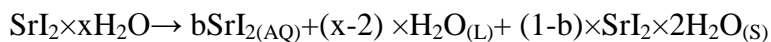
В литературе описано несколько кристаллогидратов SrI_2 : это могут быть гекса-, тетра-, ди- или моногидраты. В соответствии с этим реакции дегидратации могут быть представлены следующей схемой:

x – количество воды.

Если $x \geq 6$:



Если $5 > x > 2$:



Процесс дегидратации осуществлялся нами следующим образом: вещество помещали в кварцевую ампулу, которую помещали на вакуумный пост (Рис. 2.2.), вакуумировали до давления 10^{-2} мм рт ст, соединяли с азотной ловушкой, а затем нагревали до 320° - 330°C в печи с двумя температурными зонами: верхней горячей с приведенными выше значениями температуры и нижней холодной (комнатная температура).



Рисунок 2.2. Вакуумный пост.

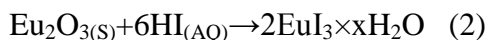
Скорость нагревания в горячей зоне составила около $12^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При этом визуально отмечалось, что впервые вода появлялась в азотной ловушке при температуре около 100°C и прекращала выделяться при температуре выше 210°C , что согласуется с литературными данными [80].

При нагревании постепенно удалялись не только вода, но также летучий иод и возможные побочные продукты реакции синтеза.

После прогрева с целью дополнительной очистки нами осуществлялась направленная кристаллизация иодида стронция. Температура плавления SrI_2 достигала 540°C . Из полученного кристаллического слитка SrI_2 мы вырезали наиболее прозрачную и чистую часть (она составляла около 25 мм), которая использовалась при дальнейшей работе. В случае неполной дегидратации в торце слитка сосредотачивались кислородосодержащие соединения, вследствие чего он имел мутный молочный цвет. Причем, чем качественней осуществлялся процесс дегидратации, тем меньше был объем мутной части. Мутный торец удалялся для повторной кристаллизации.

Синтез иодида европия

Исходными веществами были оксид европия марки ОСЧ и иодистоводородная кислота. Механизм синтеза был абсолютно аналогичен и осуществлялся согласно следующей реакции:



Далее следовал процесс превращения полученного кристаллогидрата в иодид европия(II) в последовательности, аналогичной для SrI_2 . Для этого кристаллогидрат помещался нами в печь и нагревался до температуры 600°C . Помимо удаления воды и побочных продуктов реакции при постепенном повышении температуры происходит переход Eu^{3+} в Eu^{2+} с выделением избытка иода. После этого нами осуществлялась направленная кристаллизация, при которой происходила дополнительная очистка вещества. Температура плавления EuI_2 при этом достигала 700°C . Таким образом был получен иодид двухвалентного европия, пригодный для дальнейшей работы.

Синтез иодида неодима

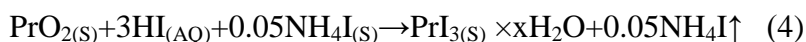
Иодид неодима получали нагреванием гидрата неодима в присутствии иодида аммония в соответствии с реакцией:



Полученное вещество в открытой посуде помещалось в вакуумный сушильный шкаф, где высушивалось в течение двух суток при температуре около 100°C , а затем загружалось в ампулу и подвергалось очистке в динамическом вакууме до установления в ампуле давления 10^{-2} мм рт ст.

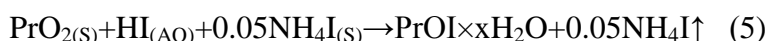
Синтез иодида празеодима

Синтез PrI_3 оказался особо трудной задачей. Изначально исходными реагентами были оксид четырехвалентного празеодима(IV) марки ОСЧ и иодид аммония марки Ч, растворяемые в иодистоводородной кислоте. NH_4I должен предотвращать образование оксиидов в процессе синтеза. В соответствии с литературными данными [81] такая методика синтеза является оптимальной, процесс должен описываться следующей реакцией:

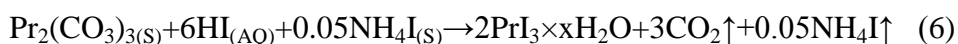


Полученное вещество мгновенно обводнялось на воздухе, поэтому оно сразу подвергалось очистке в динамическом вакууме в течение восьми часов с максимальной

температурой около 600°C. Следует отметить значительное количество избыточного иода, выделявшегося во время очистки вплоть до образования пробки на азотной ловушке. Процесс продолжался до установления в ампуле давления 10^{-2} мм рт. ст. При этом цвет вещества в ампуле менялся от первоначального коричневатого до мутного серо-зеленого (Рис. 2.3). Состав полученного соединения определялся посредством рентгенофазового анализа. Для этого небольшой образец растирался до получения мелкодисперсного порошка. Исследование проводилось на воздухе на дифрактометре ДРОН-2.0 в диапазоне углов (2θ) 7° - 59° . Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированное вещество представляло собой оксиидид празеодима (PrOI), то есть в действительности имела место реакция:



В связи с этим в дальнейшем схема получения PrI_3 была изменена. В иодистоводородной кислоте растворяли карбонат трехвалентного празеодима $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ марки ОСЧ и иодид аммония в количестве 5 мольн. % по отношению к карбонату редкой земли:



После упаривания синтезированное вещество в открытой посуде помещалось в вакуумный шкаф, где высушивалось в течение двух суток при температуре около 100°C. Данная процедура позволила избавиться от значительного количества избыточного иода. За это время цвет вещества поменялся с коричневого до насыщенного зеленого, характерного для иодида празеодима (Рис. 2.3).

Далее вещество подвергалось очистке в динамическом вакууме до достижения необходимого давления (10^{-2} мм рт. ст.). В данном эксперименте очистка занимала не более двух часов, количество избыточного иода и выделившихся примесей было существенно меньше.

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что полученное вещество имело формулу $\text{PrI}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$. Но так как анализ проводился на открытом воздухе, а иодид празеодима является сильно гигроскопичным, невозможно уверенно говорить о количестве воды в синтезированном кристаллогидрате.



Рисунок 2.3. PrOI (слева) и $\text{PrI}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (справа).

Синтез иодида натрия

Синтез иодида натрия не представлял особой сложности и описывался формулой:



При этом использовался NaOH марки ЧДА.

С целью высушивания полученный иодид также выдерживался в вакуумном шкафу в течение двух суток при температуре 100°C, после чего подвергался очистке в динамическом вакууме до установления в ампуле с веществом давления 10⁻² мм рт. ст.

Получение SrI₂:Eu²⁺

Исходные иодиды SrI₂ и EuI₂ дробились на кусочки размером около 5 мм, после чего загружались в кварцевую ампулу. Содержание европия в конечном продукте составляло 3%, иодиды в ампулы загружались в соответствующем стехиометрическом количестве. Затем ампула откачивалась до 10⁻² мм рт. ст. и помещалась в ту же печь, что и чистые иодиды, где при температуре около 580°C происходило плавление. Полученный расплав имел характерный сиреневый оттенок, что свидетельствовало о наличии европия именно в двухвалентном состоянии. Затем расплав снова кристаллизовали, опуская ампулу в холодную зону печи. Полученный гомогенный слиток извлекался из ампулы и измельчался до кусочков размером не более 0.5×0.5×0.5 см³. После этого материал загружался в ростовую ампулу, которая затем вакуумировалась и запаивалась.

Получение SrI₂:Nd³⁺

SrI₂ и NdI₃ измельчались в агатовой ступке в грубый порошок и загружались в ампулу. Количество NdI₃ составляло 2,5% весов. После загрузки ампула помещалась на вакуумный пост, где полученная смесь плавилась в динамическом вакууме при температуре, достигающей 780°C, после чего ампулу охлаждали и запаивали.

Получение SrI₂:Pr³⁺

Иодид стронция и соединение празеодима, полученное по реакции (6) (кристаллогидрат PrI₃×xH₂O) измельчались в порошок, после чего загружались в ампулы так, чтобы количество

соединений празеодима составляло 2.5% весов. Далее ампула также помещалась на вакуумный пост, и вещество плавилось в динамическом вакууме. При этом температура плавления превышала 730°C. Затем ампулы помещались во вращающийся контейнер примерно на 10 часов. В результате получался однородный прозрачный расплав, а после выдерживания во вращающемся контейнере – визуальное однородное слиток.

Получение $SrI_2:Pr^{3+}/Na^+$

Процесс получения $SrI_2:Pr^{3+}/Na^+$ проходил идентично вышеописанному для $SrI_2:Pr^{3+}$. Количество иодида празеодима составляло 2.5% весов., соотношение молей иодида натрия и иодида празеодима составляло 1:1.

Все полученные иодиды чрезвычайно гигроскопичны, поэтому после синтеза они хранились в запаянных ампулах. Все обслуживающие работы, такие как дробление вещества, загрузка ампулы и т.д., проводились в сухих камерах.

Выращивание кристаллов $SrI_2:Eu$, $SrI_2:Nd$, $SrI_2:Pr$ и $SrI_2:Pr/Na$

Кристаллы $SrI_2:Eu$, $SrI_2:Nd$, $SrI_2:Pr$ и $SrI_2:Pr/Na$ были выращены методом Стокбаргера-Бриджмена (вертикальный вариант).

Первоначально контейнер располагается в верхней (горячей) камере. В этой зоне контейнер находится некоторое время до расплавления шихты и гомогенизации, а после постепенно опускается с заданной скоростью, близкой к скорости кристаллизации, через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру.

Для того чтобы происходила кристаллизация, температура на поверхности раздела кристалл-расплав должна быть ниже равновесной температуры плавления на некоторую малую величину. Эта величина определяет скорость кристаллизации. Необходимость переохлаждения границы раздела кристалл-расплав вызвана тем, что равновесная температура плавления отвечает равновесию между жидкой и твердой фазами, и кристаллизации не происходит. Переохлаждение на границе раздела фаз можно создать, отводя выделяющуюся теплоту кристаллизации.

При этом необходимо создать условия, при которых сохраняется плоский фронт кристаллизации. Последний обычно следует изотерме кристаллизации и может быть выпуклым, плоским или вогнутым. При вогнутом фронте кристаллизации в расплаве у стенок контейнера

легко появляются паразитные зародыши, возникают напряжения в слитке. При выпуклом фронте кристаллизации больше шансов, что паразитные зародыши снова исчезнут. Чем больше скорость роста, тем вероятнее образование паразитов и тем меньше должен быть радиус кривизны поверхности. Искривление фронта кристаллизации также вызывает неравномерное распределение примесей по сечению слитка: при изогнутом фронте различные участки данного поперечного сечения слитка кристаллизуются в разное время, в связи с чем сказывается влияние оттеснения примеси в расплав растущим кристаллом. Плоская поверхность раздела сводит к минимуму возникающие в кристалле напряжения и способствует равномерному распределению примесей по сечению кристалла.

Важным моментом при выращивании кристаллов методом Стокбаргера-Бриджмена является выбор материала контейнера. Поскольку в процессе выращивания вещество находится в непосредственном контакте со стенками контейнера, при выборе материала последнего необходимо соблюдать определенные условия. Во-первых, должна отсутствовать взаимная растворимость кристаллизуемого вещества с материалом контейнера, а значения коэффициентов расширения и сжатия для них должны быть близки. Во-вторых, материал контейнера должен обладать высокой механической прочностью во избежание растрескивания в процессе кристаллизации. В качестве материала контейнера могут использоваться графит, кварц, вольфрам, платина. Как правило, рост начинается со спонтанного зарождения, поэтому используются контейнеры с коническим дном: монокристаллы, зарождающиеся в нижней конической части с расплавом, служат затравкой. Если же возникает несколько зародышей, то один из них (с наиболее благоприятной ориентацией) станет доминировать на всей границе раздела. При выращивании кристаллов иодидов и бромидов в качестве ростовых контейнеров используют кварцевые ампулы с коническим дном. Соединения фторидов более активны, фтор взаимодействует с кварцем с образованием SiF_4 . Поэтому для выращивания кристаллов фторидов используют стеклографитовые тигли с коническим дном (Рис. 2.4), которые загружают шихтой, а затем помещают в кварцевые ампулы подходящего размера.



Рисунок 2.4. Стеклографитовый тигель с коническим дном.

Рост кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}$, $\text{SrI}_2:\text{Nd}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}$ и $\text{SrI}_2:\text{Pr}/\text{Na}$ осуществлялся в кварцевых ампулах внутренним диаметром 15-19 мм с коническим дном, которое выступало в роли кристаллоотборника. Запаянные ампулы помещались в вертикальную двухзонную печь (Рис. 2.5), чей температурный профиль представлен на Рис. 2.6.

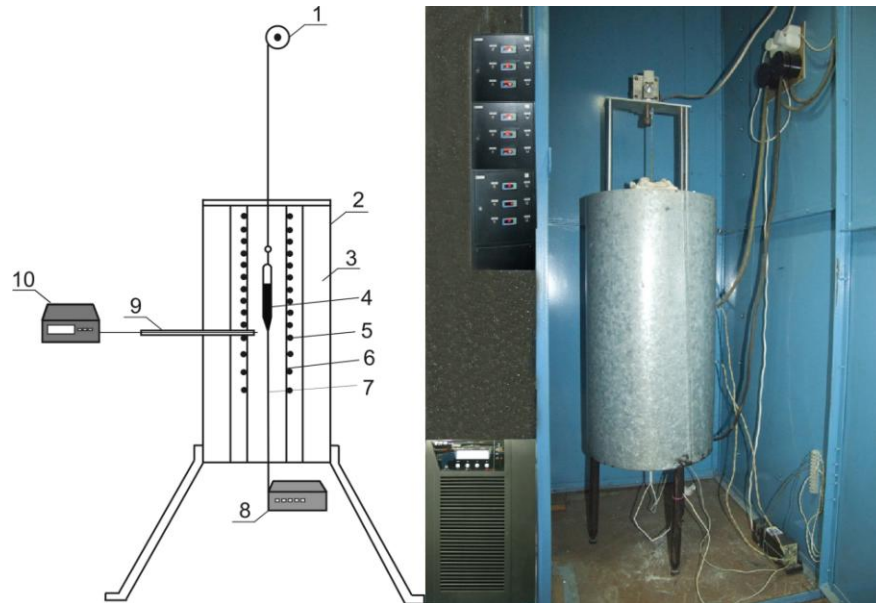


Рисунок 2.5. Ростовая установка: 1- механизм опускания ампулы; 2 – рубашка из листового железа; 3 – изоляция (каолиновая вата); 4 – ампула; 5 – термоэлемент (керамическая труба); 6 – спираль сопротивления; 7 – кварцевая оболочка нагревателя; 8 – прибор регистрации температуры; 9 – регулирующая термопара ПП; 10 – терморегулятор.

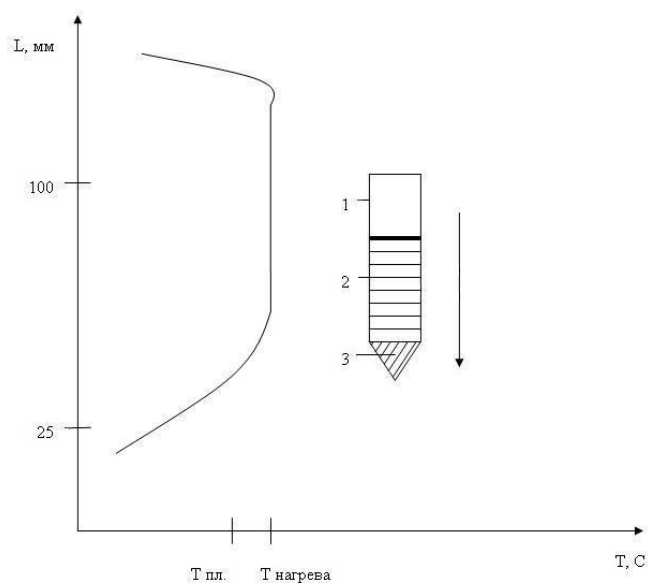


Рисунок 2.6. Температурный профиль печи при выращивании кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}$:

1 – ампула, 2 – расплав, 3 – кристаллоотборник.

В печи ампула нагревалась до температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента (580°C, 775°C и 735°C для SrI₂:Eu, SrI₂:Nd, SrI₂:Pr и SrI₂:Pr/Na соответственно). Рост кристалла начинался со спонтанного образования зародыша в кристаллоотборнике. Для обеспечения плоского фронта кристаллизации оптимальная скорость опускания составляла около 1 мм/сутки для SrI₂:Eu и 4 мм/сутки для остальных соединений. Вертикальный температурный градиент в зоне роста кристалла составлял 15°C/см в случае SrI₂:Eu и 30-35°C/см для SrI₂:Nd, SrI₂:Pr и SrI₂:Pr/Na.

2.1.2. Синтез и выращивание кристаллов Sr_xPb_yBr_{2(x+y)}

Синтез бромида стронция

Исходными веществами были карбонат стронция SrCO₃ марки ОСЧ и бромистоводородная кислота HBr марки ЧДА. Порошок карбоната стронция растворялся в бромистоводородной кислоте в пропорции 30 г порошка на 50 мл HBr. Полученный раствор нагревали и упаривали при постоянном перемешивании в течение 5 часов. При достижении вязкой консистенции вещество извлекалось и охлаждалось до затвердевания на фторопластовой изложнице при комнатной температуре. Полученное твердое вещество измельчалось до кусочков размером не более 1 см и помещалось в вакуумный сушильный шкаф, где выдерживалось в течение 4 суток при температуре от 80 до 100°C (Рис. 2.7).



Рисунок 2.7. Вещество, полученное в результате синтеза SrBr₂.

За это время вещество теряло в весе до нескольких грамм, а его цвет изменялся от первоначального оранжевого до чистого белого. Процедура сушки в вакуумном шкафу

прекращалась по достижении стабильности веса. Рентгенофазовый анализ порошка полученного соединения показал, что оно представляет собой гексагидрат бромида стронция $\text{SrBr}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ с небольшой примесью дигидрата $\text{SrBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. То есть процесс синтеза описывается следующей реакцией:



$\text{SrBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ образуется, вероятно, в процессе сушки полученного гексагидрата. Увеличение времени выдержки в вакуумном сушильном шкафу не повлияло на полученный состав.

Согласно литературным данным [78] удаление воды и получение чистого бромида стронция должно происходить в два этапа: сначала при температуре 88.62°C гексагидрат переходит в моногидрат бромида стронция $\text{SrBr}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, который затем при температуре 345°C теряет последнюю молекулу воды. В соответствии с этой методикой высушенное вещество растиралось в порошок и загружалось в ампулу, которую помещали на вакуумный пост, где в динамическом вакууме постепенно нагревали до $88-90^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 8 часов. Затем температуру повышали до 345°C и выдерживали до достижения стабильного вакуума 10^{-2} атм. После ампулу запаивали и помещали в ростовую печь. Чистое прозрачное вещество удавалось получить после 3-4 перекристаллизаций.

Синтез бромида свинца

Бромид свинца был синтезирован из нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ марки ОСЧ и бромистоводородной кислоты HBr марки ЧДА.

Нитрат свинца перед синтезом промывали следующим образом: порошок $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворяли при нагревании в дистиллированной воде; полученный раствор фильтровали. После этого приступали к синтезу бромида свинца. Для этого в полученный фильтрат добавляли HBr при постоянном перемешивании. Протекавший процесс описывается следующей реакцией:



Полученный осадок промывали дистиллированной водой до нейтральности, затем помещали в вакуумный сушильный шкаф, где высушивали при температуре 40°C в течение нескольких суток. Высушенный реактив загружали в ампулу, которую затем помещали на вакуумный пост, выдерживали до достижения стабильного вакуума 10^{-2} атм и запаивали. После этого ампула помещалась в печь, где вещество подвергалось направленной кристаллизации.

Синтез $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$

Полученные бромиды стронция и свинца загружались в кварцевые ампулы в соотношениях SrBr_2 : $\text{PbBr}_2 = 1:1, 1:2$. Ампулы помещались на вакуумный пост, где выдерживались до достижения вакуума 10^{-2} атм, после чего запаивались и перемещались во вращающийся контейнер, где вещество плавилось ($T_{\text{пл}} \approx 380^\circ\text{C}$) при перемешивании в течение суток.

Выращивание кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$

Полученные в результате синтеза однородные слитки перетирали в мелкодисперсный порошок и загружали в ростовые кварцевые ампулы. Кристаллы выращивали методом Бриджмена (вертикальный вариант). Температура плавления составляла около 380°C . Скорость опускания ампулы составляла 5 мм/сутки, значение вертикального температурного градиента в зоне роста варьировалось от 25 до $35^\circ/\text{см}$.

2.1.3. Синтез и выращивание кристаллов SrMgF_4

Синтез кристаллов SrMgF_4

В качестве исходных материалов для синтеза использовали порошкообразные бинарные соединения SrF_2 и MgF_2 марки ОСЧ, взятые в стехиометрическом соотношении. Синтез SrMgF_4 проводили в стеклографитовом тигле диаметром 50 мм, помещенном в кварцевую ампулу. Это было сделано для того, чтобы предотвратить взаимодействие исходных фторидов с материалом ампулы. Для очистки от кислородосодержащих примесей, адсорбированных из атмосферы, смесь прокаливали в динамическом вакууме при температуре 1000°C в течение 24 часов. Для предотвращения потери фтора вследствие его летучести и нарушения стехиометрии в ампуле над веществом создавалась атмосфера фтора. Для этого в качестве фтор-агента в ампулу помещали CF_4 в виде фторопластовой стружки. Затем ампулу герметично запаивали и помещали в однозонную печь, где смесь нагревалась до плавления бинарных компонентов SrF_2 и MgF_2 ($T_{\text{пл}}=1400^\circ\text{C}$) и при этой температуре перемешивалась в течение часа.

Выращивание кристаллов SrMgF_4

Полученное вещество измельчали и помещали в другой стеклографитовый тигель с коническим дном, также помещенный в кварцевую ампулу диаметром 15 мм. Как и при синтезе, для предотвращения потери фтора в качестве фтор-агента использовался CF_4 .

Кристаллы выращивались методом Бриджмена (вертикальный вариант) в двухзонной печи. Температура в горячей зоне достигала 1200°C . Температура плавления SrMgF_4 составляла 900°C . Скорость опускания ампулы составляла 1 мм/сутки, температурный градиент в зоне роста - $10\text{-}20^\circ/\text{см}$. Рост кристаллов начинался со спонтанного зародышеобразования.

В результате были получены булы SrMgF_4 , из чистой части которых вырезались монокристаллические образцы размером до $10\times 10\times 5\text{ мм}^3$.

Отжиг кристаллов SrMgF_4

Часть полученных образцов SrMgF_4 впоследствии подвергалась отжигу. С этой целью они помещались в стеклянную ампулу, которую вакуумировали и запаивали. Запаиваемую ампулу помещали в печь, где в течение часа нагревали до 300°C и выдерживали при этой температуре в течение суток. Затем ампулу извлекали из печи и охлаждали при комнатной температуре.

Подробное описание экспериментов по выращиванию кристаллов и результаты приведены в Таблице 3.1 (Глава 3).

2.2. Исследование структуры полученных Sr-содержащих галогенидов (РФА и РСА)

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ использовали в тех случаях, когда необходимо было определить состав полученного соединения, а именно для SrI_2 и $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ (исследования проводились для образцов, выращенных с соотношением исходных компонентов SrBr_2 : $\text{PbBr}_2 = 1:1, 1:2$). Для этого использовали порошки, которые готовились в сухом боксе, поскольку исследуемые вещества сильно гигроскопичны. Из выращенных кристаллов вырезали чистую часть, измельчали, а затем растирали в ступке до состояния дисперсного порошка. Рентгенодифрактометрическое исследование порошка проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме, для комплексных солей в диапазоне углов 2θ от 5 до 70° . В качестве внешнего эталона использовался образец поликристаллического кремния ($a = 5.4309\text{ \AA}$),

приготовленный аналогичным образом. Для того чтобы зафиксировать изменение вещества при контакте с атмосферой, съемка велась как на открытом воздухе, так и под фторопластовой пленкой.

2.2.2. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводился в ИНХ СО РАН на автоматическом дифрактометре Bruker APEX DUO (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELXTL {Bruker AXS Inc. (2004), APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) и SHELXTL (Version 6.12) Bruker Advanced X-Ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA}. Для графической визуализации структуры использовалась программа BS (Balls&Sticks ver. 1.42 by Sung J. Kang & Tadashi C. Ozawa). Интенсивности отражений измерены методом ф-сканирования узких (0,5-) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS. Кристаллическая структура расшифрована стандартным прямым методом. Окончательное уточнение проведено полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) в анизотропном приближении для всех атомов. Для анализа использовали чистые и оптически прозрачные образцы, изготовленные из соответствующих монокристаллов. Условия исследования отличались для кристаллов разного состава.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов SrI₂:Eu²⁺

Для съемки использовался чистый и оптически прозрачный образец размером 0.13×0.07×0.02 мм. Исследование проводилось в области углов θ от 3.65 до 28.28° при 150 К. Измерено 7177 рефлексов. Количество независимых отражений: 1207. $R1 = 0.0154$ ($wR2 = 0.0319$). Для 1191 отражений с $I > 2\sigma(I)$ – $R1 = 0.0149$ ($wR2 = 0.0317$). S -фактор по F^2 составляет 1.307.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов Sr_xPb_yBr_{2(x+y)}

Для исследования использовался образец размером 0.19×0.14×0.12 мм³ из кристалла, выращенного при соотношении исходных компонентов SrBr₂: PbBr₂ = 1:2. Поскольку вещество разлагается на воздухе, съемка велась при температуре 150 К в области углов θ от 3.32 до 28.26°.

Чтобы проанализировать отличия в структурах тройного соединения и чистого бромида свинца, аналогичным методом проводился рентгеноструктурный анализ монокристалла PbBr_2 .

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов SrMgF_4

Для структурных исследований использовался образец размером $0.19 \times 0.13 \times 0.11 \text{ мм}^3$. Съемка велась в области углов θ от 2.41° до 28.28° в диапазоне температур от 123K до 523K с интервалом 50° . Образец нагревался направленным потоком горячего воздуха.

2.3. Исследования свойств полученных кристаллов Sr-содержащих галогенидов.

2.3.1. Исследования свойств кристаллов $\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}$.

Анализ спектров пропускания $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ в диапазоне УФ, видимого и ИК-излучения

Для снятия спектра пропускания из наиболее чистой и прозрачной части кристалла $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{I}_2$ были изготовлены тонкие пластины размером $6 \times 6 \text{ мм}^2$ и толщиной 1-2 мм (Рис. 2.8). Причем одна из них изготавливалась на воздухе, а другая – в сухой камере без контакта с атмосферой. Обычно при изготовлении пластин используется вазелиновое масло. Однако на спектре в ИК-диапазоне оно дает свои пики. Полировка осуществлялась с использованием алмазного порошка 0/1 с минимально возможным количеством вазелинового масла. Его остатки были удалены при сухой полировке, завершающей подготовку пластины. Спектроскопические исследования проводились на инфракрасном спектрометре Infracum 801, а также на спектрометре для ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного излучения Shimadzu 2501 PC.

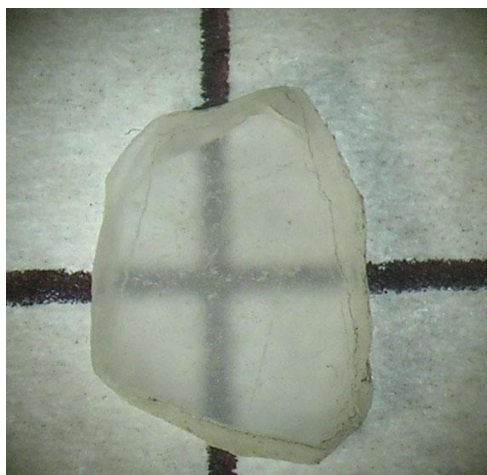


Рисунок 2.8. Пластинка, изготовленная для спектроскопических исследований.

Исследование люминесцентных свойств кристаллов SrI₂:PЗЭ

Для выращенных кристаллов SrI₂:Eu, SrI₂:Nd, SrI₂:Pr, SrI₂:Pr/Na были получены спектры фотолюминесценции. Образцы для исследований изготавливались способом, аналогичным используемому для оптических исследований.

Исследование люминесцентных свойств SrI₂:Eu²⁺

Поскольку исследуемые кристаллы гигроскопичны, для определения влияния продуктов взаимодействия с атмосферой на спектры фотолюминесценции было произведено несколько измерений фотолюминесценции через некоторые промежутки времени в идентичных условиях. Во всех экспериментах кристаллы скалывались в атмосфере сухого горячего воздуха, немедленно устанавливались в криостат с быстрой вакуумной откачкой. В вакуумных ультрафиолетовых экспериментах кристаллы в криостате выдерживались в течение 20 часов при T=110K при давлении не более 10⁻⁶ мм рт.ст.

Исследования осуществлялись в температурном интервале 9–450 К с применением методов вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии с временным разрешением.

Измерения характеристик фотолюминесценции при возбуждении в ультрафиолетовой области спектра (3.0–6.0 эВ) в температурном диапазоне 90–480 К проводились с использованием в качестве источника возбуждения дейтериевой лампы мощностью 400 Вт со сплошным спектром излучения в ультрафиолетовой области, двух призмных кварцевых монохроматоров типа ДМР–4 (для возбуждения и регистрации фотолюминесценции) и фотоэлектронного умножителя Hamamatsu R–6358–10 с мультищелочным фотокатодом.

Спектры и кинетика затухания фотолюминесценции при вакуумном ультрафиолетовом возбуждении, спектры возбуждения фотолюминесценции (3.7–40 эВ, спектральное разрешение 3.2 Å) при T=295 и 9K измерялись с использованием синхротронного излучения на станции SUPERLUMI (HASYLAB, DESY, Гамбург, Германия). Система регистрации состояла из 0.3 м монохроматора ARC Spectra Pro–308i и фотоэлектронного умножителя R6358P (Hamamatsu). Спектры возбуждения фотолюминесценции нормировались на равное число падающих на образец фотонов с помощью салицилата натрия. Так как кристаллы гигроскопичны, во всех экспериментах они скалывались в атмосфере сухого горячего воздуха, немедленно устанавливались в криостат с быстрой вакуумной откачкой. В вакуумных ультрафиолетовых

экспериментах кристаллы в криостате выдерживались в течение 20 часов при $T=110\text{K}$ при давлении не более 10^{-6} мм рт. ст.

С помощью расчетов плотности электронных состояний SrI_2 методом функционала плотности [83] был определен край фундаментального поглощения, а также оценена минимальная энергия межзонных переходов E_g .

Исследование люминесцентных свойств $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$

Для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ были получены спектры фотолюминесценции при возбуждении в ультрафиолетовом, а также видимом и инфракрасном диапазонах при температурах 8 и 293 К и давлении 2×10^{-9} Па при фотовозбуждении синхротронным излучением. Для контроля использовали также CCD-камеру высокого разрешения. Длина возбуждающей волны (λ) составляла 330 нм. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа ДКСШ 1000 мощностью 10 Вт. Излучение фокусировалось дифракционным монохроматором МДР 2 и посылалось на кристалл. Для анализа фотолюминесценции использовался люминесцентный дифракционный спектрометр СДЛ-1, а также фотоэлектронный умножитель ФЭУ 83. Для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ было измерено время затухания при возбуждении гамма-излучением (Cs-137) при температурах 8 К и 293 К при возбуждении E_{ex} 5.29 и 5.39 эВ.

Исследование люминесцентных свойств $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$

Спектры фотолюминесценции для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ были получены при возбуждении длиной волны 365 нм. Условия измерений были теми же, что и для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$. В связи с упомянутой выше неоднородностью полученных слитков спектры снимались на участках как в носике ампулы, так и в ее средней части.

2.3.2. Исследования свойств кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$.

Исследование спектроскопических свойств кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$

Для выращенных кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ с соотношением исходных компонентов $\text{SrBr}_2:\text{PbBr}_2 = 1:2$ были получены спектры пропускания и поглощения. Образец для исследований представлял собой пластинку толщиной 300 микрон с естественным сколом.

Спектры были записаны при температуре 300 К с использованием монохроматора MDR2, в качестве детектора излучения применялся фотоумножитель FEU100, источником возбуждения служила лампа D2.

По спектру поглощения была оценена минимальная энергия межзонных переходов E_g путем построения графиков для прямых и непрямых межзонных переходов (Рис. 2.9).

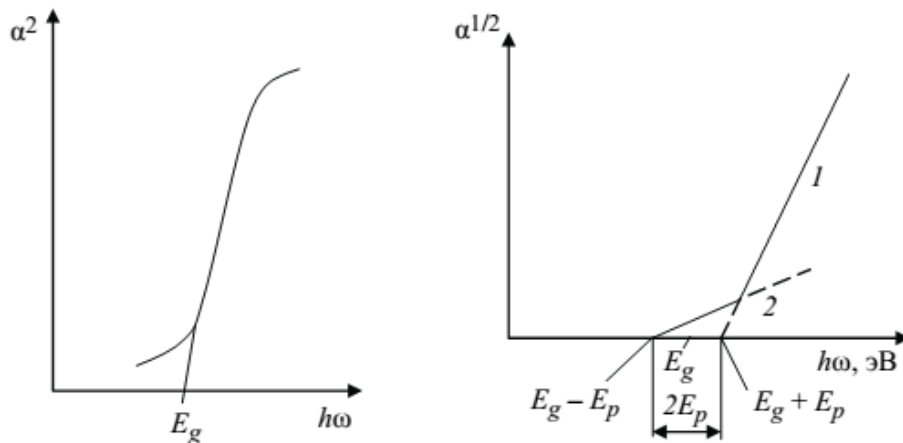


Рисунок 2.9. Кривые расчета ширины запрещенной зоны для прямых разрешенных переходов (слева) и непрямых переходов (справа): α – коэффициент поглощения, $h\omega$ – энергия фотона, E_g – ширина запрещенной зоны, E_p – энергия электрона [84].

2.3.3. Исследования кристаллов SrMgF_4 .

Поскольку данный кристалл рассматривается в качестве потенциального сегнетоэлектрического материала, одной из главных задач являлось выявление и исследование фазовых переходов. Для этого использовались поляризационно-оптические методы, спектроскопические методы (исследование пьезоэлектрических свойств), а также рентгеноструктурный анализ монокристалла в широком диапазоне температур.

Поляризационно-оптические исследования кристаллов SrMgF_4

Задачей данных исследований является определение температурной области стабильности структуры кристалла SrMgF_4 . Для выявления возможных фазовых переходов проведены исследования поведения кристаллооптических характеристик: двупреломление, вращение оптической индикатрисы, двойникование в широкой температурной области.

Оптические исследования выполнены с помощью поляризационного микроскопа «Axioskop-40» и температурных камер «Linkam LTS 350» и «Linkam TS 1500» в интервале

температур 90 – 1200 К. Двупреломление измерено методом компенсатора Берека (“Leica”) с точностью $\pm 0,00001$.

Спектроскопические исследования кристаллов $SrMgF_4$

Измерение спектра пропускания кристаллов $SrMgF_4$

Образцы для спектроскопических исследований изготавливались способом, аналогичным таковому для кристаллов $SrI_2:P3Э$.

Спектры пропускания при температуре 300 К в диапазоне от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного были получены с использованием спектрометра UV-2501PC Shimadzu. В среднем ИК диапазоне использовали спектрометр с преобразованием Фурье (Fourier-Transform spectrometer) Infracum FT-801. Спектр пропускания в вакуумно-ультрафиолетовом диапазоне был получен с помощью аналитического спектрометра для ВУФ диапазона VUVAS 2000 (Vacuum UV Analytical Spectrophotometer VUVAS 2000). Для исследования использовались пластинки толщиной 0.5 и 1.2 мм.

Исследование люминесцентных свойств $SrMgF_4$

Образцы монокристаллов $SrMgF_4$ для исследований люминесцентных свойств были приготовлены в виде оптически-прозрачных пластинок размерами $7 \times 7 \times 1.5$ мм³ с нормалью (010). Поверхность образца имела полировку лазерного качества.

Спектры фотолюминесценции в спектральной области 1.2 – 6.2 эВ при $T=10K$ измерялись при селективном фотовозбуждении с использованием синхротронного излучения на станции SUPERLUMI (HASYLAB, DESY, Гамбург, Германия). Система регистрации состояла из 0.3 м монохроматора ARC Spectra Pro–308i и фотоэлектронного умножителя R6358P (Hamamatsu). Спектры возбуждения фотолюминесценции нормировались на равное число падающих на образец фотонов с помощью салицилата натрия.

Спектры фотолюминесценции в спектральной области 10 – 13 эВ были сняты с помощью спектрометра LabRam microRaman при длине возбуждающей волны 325 нм с He–Cd лазерным источником возбуждения.

Спектры рентгенолюминесценции были получены с использованием дифракционного монохроматора MDR2, в качестве детекторов излучения применялись фотоумножители FEU100 и охлаждаемый FEU83. Источником возбуждения служила рентгеновская установка (a table 1 kW X-ray set-up was used for excitation).

Исследование пиролюминесцентных свойств кристаллов SrMgF₄

Спектры пиролюминесценции были сняты при нагревании и охлаждении со скоростью около 20 К/мин в температурном диапазоне от 100 до 550 К. Излучение фиксировалось с помощью фотоумножителя FEU100, чувствительного в диапазоне от 200 до 800 нм.

Расчет нелинейных коэффициентов кристаллов SrMgF₄

На основе данных о кристаллических структурах и электронных структурах низкотемпературной и высокотемпературной фаз SrMgF₄ были произведены расчеты из первых принципов для оценки коэффициентов нелинейности. Расчет из первых принципов выполняли с использованием пакета программ CASTEP, основанного на теории функционала плотности. Коэффициенты генерации второй гармоники для структур низкотемпературной и высокотемпературной фаз SrMgF₄ были оценены с использованием виртуальных электронных переходов между валентной зоной и зоной проводимости.

Исследование включений и примесей в кристаллах SrMgF₄

Полированные пластинки, изготовленные из кристаллов SrMgF₄, исследовали на предмет наличия включений с использованием модульного микроскопа Olympus BX 51.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света были исследованы флюидные включения в полученных монокристаллах SrMgF₄. Спектры КР регистрировались на спектрометре LabRam HR 800 (Horiba) с He-Ne лазером мощностью 50 МВт на выходе, длина волны 532 нм. Образцы для исследований размером до 5 мм³ вырезались из полученных кристаллических буль (Рис. 2.10).



Рисунок 2.10. Образцы SrMgF₄, подготовленные для исследования.

Для изучения состава примесей в кристаллах SrMgF₄ использовался метод газовой хромато-масс-спектрометрии. Для этого свежесколотый кристаллический образец объемом до 0.1 см³ помещался пинцетом в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой, прогревался при 120-130°C в течение 90 минут в токе газа-носителя – гелия (чистота 99.9999%), после чего осуществлялось ударное разрушение образца. Анализ газовой смеси, извлеченной при ударном разрушении, выполнялся на хромато-масс-спектрометре SCION SQ Premium (Bruker Daltonics, Inc., USA), включающем газовый хроматограф 436-GC (с инжектором SSL) и квадрупольный масс-спектрометр SCION SQ Premium (с источником электронной ионизации, обогреваемым пре-фильтром с системой активной фокусировки и высокоэффективным турбомолекулярным насосом с двухзонной откачкой (310/400 л/с). Все газовые тракты, включая инжектор, выполнены с сульфидостойким покрытием. Разделение пробы на компоненты осуществлялось в газовом хроматографе на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND (неподвижная фаза – 100% дивинилбензол, длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.32 мм, толщина неподвижной фазы – 10 мкм). Газовая смесь без деления вводилась через шестипортовый двухпозиционный термостатируемый (290°C) кран (Valco, USA) в аналитическую колонку. Скорость постоянного потока He через аналитическую колонку составляла 1.7 мл•мин⁻¹ при компенсации вакуума. Колонка выдерживалась 2 минуты при температуре 70°C, затем нагревалась со скоростью 25 °C•мин⁻¹ до температуры 150°C, а далее - со скоростью 5 °C•мин⁻¹ до 290°C и удерживалась при этой температуре 100 минут. Температура GC/MS соединительной линии составляла 300°C. Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току были получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. (Масс-спектральные условия:

энергия электронов – 70 эВ, ток эмиссии – 80 мА, температура в источнике ионов – 250°C, температура коллектора – 40°C, полярность регистрируемых ионов – положительная, диапазон сканирования масс – 10-500 а.е.м., время одного сканирования – 250 мс.) Процедура подготовки образца к анализу исключала его контакт с какими-либо растворителями и иными возможными загрязнителями. Ввод газовой смеси, извлеченной из образца при его ударном разрушении, осуществляется в онлайн режиме в токе гелия без концентрирования, включая криофокусировку. В этом методе образец не подвергается пиролизу, а прогревается только для перевода воды, возможно содержащейся в образце, в газовую фазу. Поэтому анализируется газовая смесь почти *in situ*, а не пиролизат, содержащий более окисленные соединения (H₂O, CO, CO₂ и т.д.) вследствие протекания реакций между компонентами газовой смеси, газовой смесью и поверхностью накопителя, соединениями в газовой фазе и образцом. Перед “рабочим” анализом и после него проводились холостые онлайн анализы. Предшествующий анализ позволял контролировать выделение сорбированных поверхностью образца газов, в том числе и атмосферных компонентов, а по окончании этого процесса записывать бланк системы. По результатам последующего анализа определялась степень и полнота элюирования тяжелых углеводородов и полициклических ароматических углеводородов с аналитической колонки при программировании температуры в термостате хроматографа. При необходимости аналитическая колонка термокондиционировалась до достижения необходимого бланка. Интерпретация хромато-масс-спектрометрических данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась как с использованием пакета программ Bruker MS Workstation (v. 8.0.1) и программного обеспечения AMDIS версии 2.66, так и в ручном режиме с коррекцией фона по библиотекам масс-спектров NIST 2011 и Wiley 9 с помощью программы NIST MS Search версии 2.0. Относительные концентрации летучих компонентов в разделяемой смеси установлены методом нормировки: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась 100%, а по величине площади отдельного компонента определялось его процентное содержание в анализируемой смеси.

Результаты проведенных исследований представлены в Главе 3.

Глава 3. Выращивание и исследование кристаллов стронцийсодержащих галогенидов

В соответствии с методиками, описанными в Главе 2, проводились эксперименты, направленные на определение оптимальных условий выращивания кристаллов. Результаты опытов по росту представлены в Таблице 3.1 (условия синтеза были описаны в Главе 2, и во всех опытах использовались исходные материалы, синтезированные по этим методикам).

Таблица 3.1. Результаты экспериментов по выращиванию кристаллов

№	Кристалл	условия роста: V, мм/сут; градиент (T_{grad}), °C/см	Описание результата
1	SrI ₂	5; 35	В процессе роста произошел разрыв ампулы в печи. Опыт был прекращен.
2	SrI ₂	4; 25	Получен блочный кристалл размером $\phi 1.5 \times 15$ см, блоки мутные, молочного цвета вследствие наличия кислородосодержащих соединений. Присутствуют прозрачные блоки размером до 10×20 мм. На торце - налет черного цвета, образованный вследствие оттеснения примеси.
3	SrI ₂	4; 20	Получен блочный кристалл размером $\phi 1.5 \times 15$ см, размер прозрачных блоков достигал 10×20 мм. Торец серого цвета вследствие оттеснения примеси.
4	SrI ₂	4; 15	Получен слегка желтоватый монокристалл размером 1.5×15 см, размер прозрачной части $\phi 15 \times 20$ мм.
5	SrI ₂	4; 15	Получен слегка желтоватый монокристалл размером $\phi 1.5 \times 30$ см, размер прозрачной части 15×25 мм.
6	Sr _{0.97} Eu _{0.03} I ₂	4; 15	Получен блочный слиток размером $\phi 1.9 \times 15$ см. Блоки мутные, сиреневатого (из-за Eu ²⁺) и молочного цвета (из-за присутствия кислородосодержащих примесей). Встречаются отдельные прозрачные зерна размером 5×5 мм. Торец серого цвета вследствие оттеснения примеси.
7	Sr _{0.97} Eu _{0.03} I ₂	2; 15	Получен блочный кристалл размером $\phi 1.9 \times 15$ см с характерным сиреневатым оттенком, размер прозрачных блоков достигал 10×15 мм. Торец светло-серого цвета вследствие оттеснения примеси.
8	Sr _{0.97} Eu _{0.03} I ₂	1; 15	Получен сиреневатый монокристалл размером $\phi 1.9 \times 15$ см, размер прозрачной части 15×25 мм.
9	Sr _{0.97} Eu _{0.03} I ₂	1; 15	Получен монокристалл размером $\phi 1.9 \times 15$ см с характерным слабым сиреневым оттенком, размер прозрачной части 15×30 мм.
11	SrI ₂ :Nd ³⁺	5; 35	Получен блочный кристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, блоки мутные, молочного цвета вследствие наличия кислородосодержащих соединений с зеленоватым оттенком (Nd ³⁺). Прозрачных блоков нет. На торце присутствуют участки черного цвета, образованные

			вследствие оттеснения примеси, избытка иода.
12	$\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$	4; 35	Получен блочный кристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, блоки мутные, молочного цвета вследствие наличия кислородосодержащих соединений. Встречаются прозрачные блоки с зеленоватым оттенком размером до 5×10 мм. На торце присутствуют участки черного цвета, образованные вследствие оттеснения примеси, избытка иода.
13	$\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$	4; 30	Получен монокристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, размер прозрачной части достигал 10×15 мм. В торцевой части присутствуют участки выделения серого цвета, образованные вследствие оттеснения примеси. Цвет слитка в носике темнее, чем в остальной части, с зеленоватым оттенком, указывающим на большую концентрацию иона РЗЭ вследствие слабой степени гомогенизации на стадии синтеза.
14	$\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$	4; 30	Получен монокристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, слабого зеленоватого оттенка вследствие присутствия неодима, размер прозрачной части 15×20 мм.
15	$\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$	4; 35	Получен блочный слиток размером $\phi 1.5 \times 20$ см. Блоки мутные, зеленоватого оттенка (Pr^{3+}) и молочного цвета из-за присутствия кислородосодержащих примесей. Прозрачных блоков нет. Торцы серого цвета вследствие оттеснения примеси.
16	$\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$	4; 30	Получен блочный кристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, блоки мутные, зеленоватого оттенка (Pr^{3+}), некоторые молочного цвета вследствие наличия кислородосодержащих соединений. Присутствуют прозрачные блоки размером до 5×10 мм. Торцы темного цвета вследствие оттеснения примеси.
17	$\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$	4; 30	Получен блочный кристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, зеленоватого оттенка (Pr^{3+}), размер прозрачных блоков достигал 10×20 мм.
18	$\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$	4; 30	Получен монокристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, зеленоватого оттенка (Pr^{3+}), размер прозрачной части до 10×10 мм. На торце выделения темного цвета, образованные вследствие оттеснения примеси.
19	$\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$	4; 35	Получен бесцветный монокристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, имеющий слабый зеленоватый оттенок, размер прозрачной части 10×20 мм.
20	$\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$	4; 35	Получен бесцветный монокристалл размером $\phi 1.5 \times 20$ см, имеющий слабый зеленоватый оттенок, размер прозрачной части 15×20 мм.
21	$\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ($\text{SrBr}_2:\text{PbBr}_2$ $=1:1$)	5; 35	Получен блочный слиток размером $\phi 1.5 \times 10$ см. Носик – прозрачный бесцветный. В средней части слитка блоки мутные, молочно-серого цвета. На торце – слой графитово-серого цвета, образовавшийся вследствие оттеснения примеси. В верхней части слиток имеет участок с пористой структурой, образовавшейся из-за избытка брома в системе.
22	$\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$	5; 30	Получен блочный слиток размером $\phi 1.5 \times 10$ см. Носик –

	(SrBr ₂ :PbBr ₂ =1:1)		прозрачный бесцветный. Блоки мутные, молочно-серого цвета, иногда с желтоватым оттенком из-за избытка брома. На торце - налет темного цвета, образованный вследствие оттеснения примеси. В верхней части слиток имеет участок с пористой структурой, образовавшейся из-за избытка брома в системе.
23	Sr _x Pb _y Br _{2(x+y)} (SrBr ₂ :PbBr ₂ =1:1)	5; 25	Получен блочный слиток размером $\phi 1.5 \times 10$ см. Носик – мутный, молочного цвета. В нижней части слитка присутствуют полупрозрачные блоки. Основной объем слитка представлен непрозрачными молочно-белыми блоками, местами присутствует желтоватый оттенок (избыток брома).
24	Sr _x Pb _y Br _{2(x+y)} (SrBr ₂ :PbBr ₂ =1:2)	5; 30	Получен блочный слиток размером $\phi 1.5 \times 10$ см. В основном блоки прозрачные, размером до $\phi 5 \times 10$ мм, в верхней части слитка присутствуют мутные блоки молочно-серого цвета.
25	Sr _x Pb _y Br _{2(x+y)} (SrBr ₂ :PbBr ₂ =1:2)	5; 25	Получен бесцветный кристалл размером $\phi 1.5 \times 10$ см, прозрачный, в средней части слитка – полупрозрачные мутноватые блоки беловатого оттенка размером $\approx 2 \times 2 \times 2$ мм.
26	SrMgF ₄ без F-агента	3; 20	Получен блочный слиток размером $\phi 1.5 \times 15$ см. Блоки мутные, молочного и сероватого цвета. Прозрачных блоков нет. В процессе роста вследствие потерь F была нарушена стехиометрия. На торце присутствует налет серого цвета, образованный вследствие оттеснения примесей (см. результаты исследований ниже).
27	SrMgF ₄ (в присутствии фтор-агента)	1; 20	Получен блочный слиток размером $\phi 1.5 \times 15$ см, размер прозрачной части до $\phi 1.5 \times 5.0$ см. На торце - налет темного цвета, образованный вследствие оттеснения примесей.
28	SrMgF ₄ (в присутствии фтор-агента)	1; 15	Получен бесцветный монокристалл размером $\phi 1.5 \times 15$ см, размер прозрачной части $\phi 1.5 \times 10$ см.
29	SrMgF ₄ (в присутствии фтор-агента)	1; 10	Получен бесцветный прозрачный монокристалл размером $\phi 1.5 \times 15$ см.

В результате проведенных экспериментов были отработаны методики выращивания, подобраны оптимальные параметры роста. Образцы для дальнейших исследований изготавливались из кристаллов, выращенных при оптимальных условиях.

3.1. Результаты исследований кристаллов SrI₂:PЗЭ

3.1.1. Свойства кристаллов SrI₂:Eu²⁺

На базе полученных экспериментов (Таблица 3.1) были определены оптимальные значения скорости опускания ампулы и вертикального температурного градиента в зоне роста (эксперимент № 9). Они составляют 1 мм/сутки и 15°/см, соответственно. Из чистой части

кристаллов, выращенных в результате этого эксперимента (Рис. 3.1), изготавливались образцы для дальнейших исследований.



Рисунок 3.1. Кристаллы $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$.

Для оценки устойчивости выращенных кристаллов в нормальных условиях проводили рентгенофазовый анализ порошков на воздухе и без контакта с атмосферой. Результаты показали, что на воздухе вещество деградировало с образованием смеси кристаллогидратов $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2 \times 6\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 3.2.). Под фторопластовой пленкой наблюдался только дигидрат, образовавшийся, вероятно, во время транспортировки препарата к месту проведения анализа. Когда же все операции были выполнены в сухой камере, а препарат переносился и исследовался в специальной кювете без доступа воздуха, была получена рентгенограмма чистого кристалла $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$.

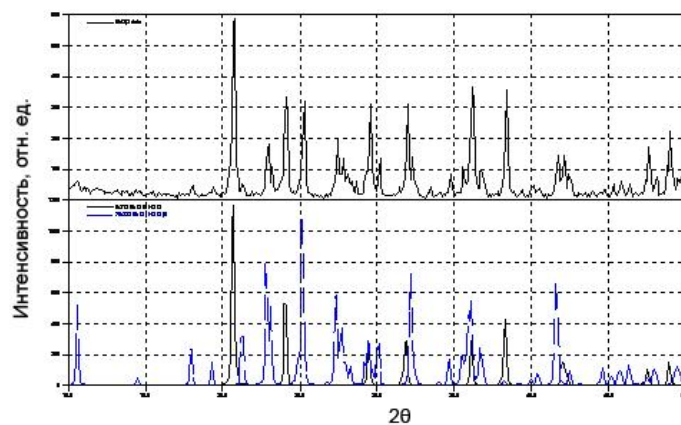


Рисунок 3.2. Порошкограмма образцов $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$: сверху - рентгенограмма порошка $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$ (съемка на воздухе); внизу - эталонные рентгенограммы кристаллогидратов SrI_2 :

- - $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$
- - $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическую структуру $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{I}_2$ исследовали методом рентгеноструктурного анализа монокристалла при $T=150$ К. В результате были получены следующие кристаллографические данные: $a = 8.2287(3)$, $b = 7.8817(3)$, $c = 15.1943(4)$ Å, пространственная группа $Pbca$, $V = 985.44(6)$ Å³, $Z = 8$, $D_{\text{выч}} = 4.626$ г/см³. Координационное число для ионов стронция равно 7. Было установлено, что в структуре смешанного кристалла катионы европия замещают катионы стронция, отклоняясь от их позиции на 0,14 Å. Шариковая модель структуры, построенная на основе полученных данных, представлена на Рис. 3.3.

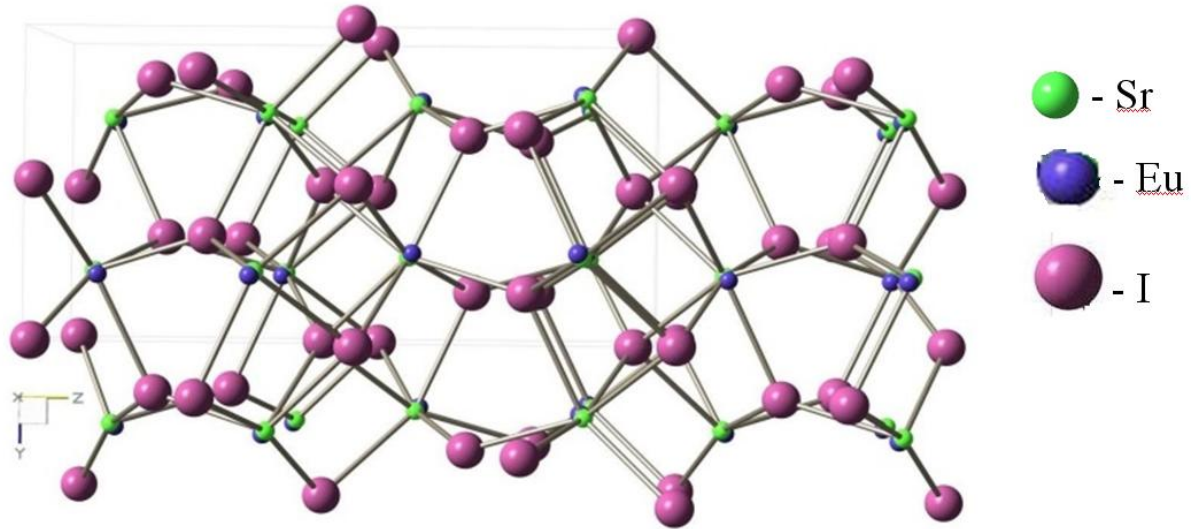


Рисунок 3.3. Кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{I}_2$.

Из-за сильной гигроскопичности в ходе исследования поверхность образца деградировала с образованием структурированного поликристаллического порошка, состоящего из смеси кристаллогидратов $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (на Рис. 3.4 – дебаевские круги). Его рентгенограмма представлена на Рис. 3.5.

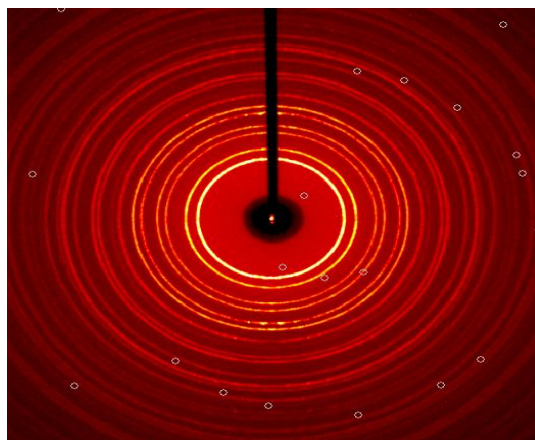


Рисунок 3.4. Рентгенограмма кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, выдержанного на воздухе (дебаевские круги отвечают деградировавшей поверхности).

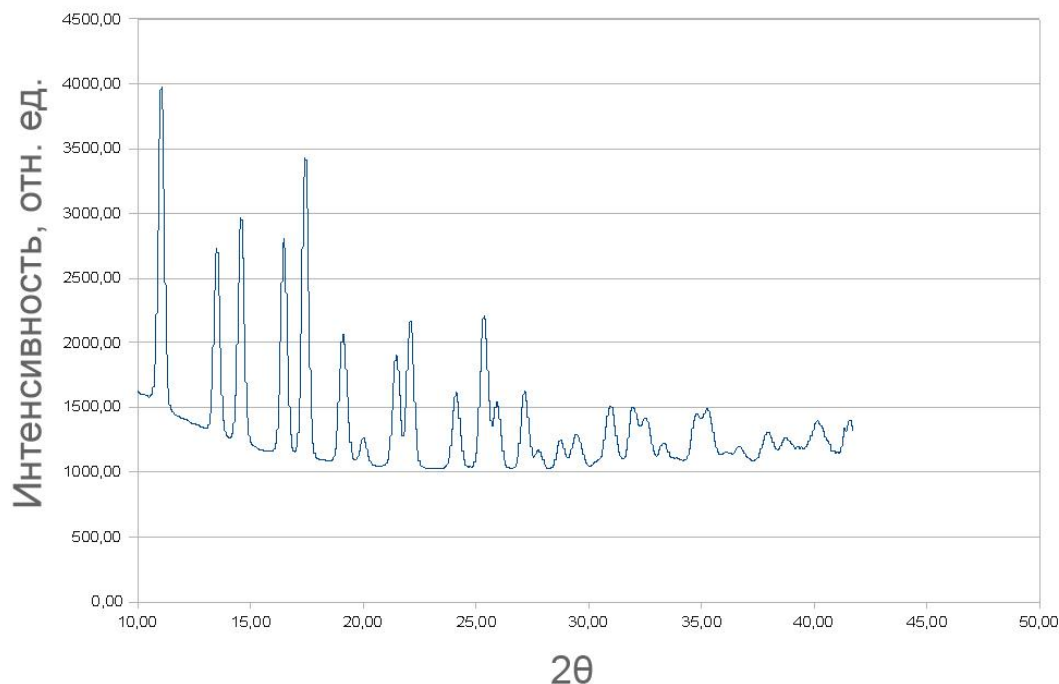


Рисунок 3.5. Рентгенограмма поверхности кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$.

Чем больше время выдержки кристалла на воздухе, тем сильнее степень его деградации. Присутствие в смеси сразу двух кристаллогидратов объясняется неравномерной деградацией поверхности с течением времени, вследствие чего в нижней части слоя образовавшегося порошка сохраняется дигидрат, в то время как в его верхней части продолжается поглощение влаги до образования гексагидрата.

Одной из важнейших характеристик любого функционального кристалла является его диапазон прозрачности. Для кристаллов $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$ впервые были получены спектры пропускания. Для оценки степени влияния влаги, адсорбируемой из атмосферы, сравнивались результаты, полученные для образцов, приготовленных на воздухе и в сухой камере. На Рис. 3.6 показан спектр пропускания пластинки, приготовленной на воздухе. На нем отчетливо видны пики поглощения, обусловленные наличием воды (1500 нм, 2000 нм). Оптическое пропускание кристаллов $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$ при данной толщине образца (1-2 мм) практически падает до нуля в области около 2800 нм – это связано с тем, что присутствие адсорбированной воды на поверхности кристалла обеспечивает полосу поглощения в этой области. Поглощение в области 350–420 нм связано с внутрицентровыми $f \rightarrow d$ переходами в Eu^{2+} и проявляется в этой области спектра в разных матрицах, легированных ионами Eu^{2+} .

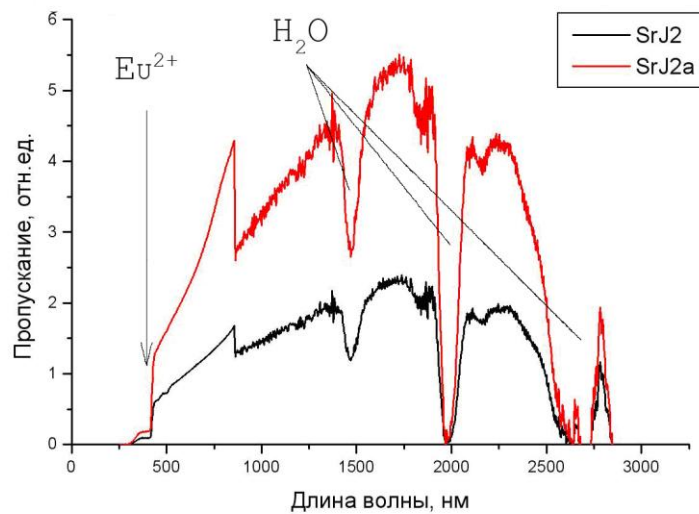


Рисунок 3.6. Спектр пропускания $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$, снятый в двух точках (SrI_2 и SrI_{2a}) одного образца. Образец приготовлен на воздухе.

Спектр пропускания для пластинки, приготовленной в сухой камере, представлен на Рис. 3.7. В отличие от спектра образца, приготовленного на воздухе, здесь отсутствуют пики поглощения, обусловленные водой, а длинноволновой край пропускания имеет значительно большее значение (более 20 микрон, в то время как для пластинки, приготовленной на воздухе, это значение достигает лишь 2.8 микрон). На этом спектре также присутствует полоса поглощения, характерная для ионов Eu^{2+} . Отсутствие дополнительных полос поглощения во всем диапазоне прозрачности указывает на хорошее качество полученных кристаллов. Падение пропускания в области спектра до 1 мкм вызвано поглощением поверхностью образца влаги во время съемки. Пунктирной линией показан предполагаемый спектр пропускания кристалла в условиях отсутствия контакта с воздухом.

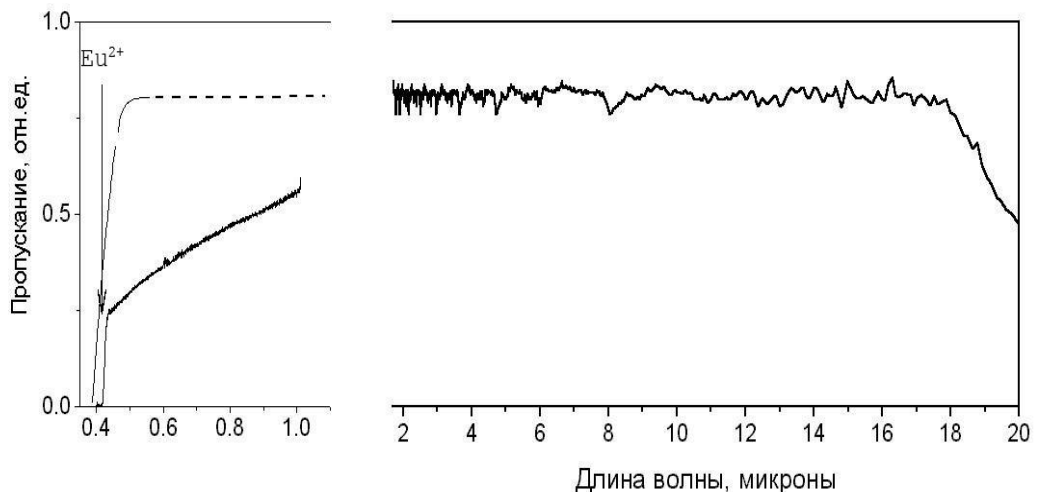


Рисунок 3.7. Спектр пропускания $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$. Образец приготовлен в сухой камере.

Чтобы оценить перспективность полученных кристаллов как сцинтилляторов, необходимо было изучить их люминесцентные свойства. Как было отмечено в Главе 2, с целью определения влияния продуктов взаимодействия с атмосферой на спектры фотолюминесценции было произведено несколько измерений через некоторые промежутки времени в идентичных условиях. Серии опытов проводились как на воздухе, так и в вакууме при температурах 9, 90, 295 и 300К.

Было установлено, что спектр фотолюминесценции кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ при возбуждении фотонами с энергией в области $E_{\text{exc}}=5\text{--}30$ эВ при $T=295$ К характеризуется доминирующей полосой с максимумом 435 нм (2.85 эВ) и плечом 520 нм (2.4 эВ). Это соответствует литературным данным, представленным в работах [11, 14, 85]. Данная полоса обусловлена собственным дефектом матрицы иодида стронция. Она присутствует на всех спектрах при легировании ее редкоземельными ионами (Рис. 3.8, 3.9).

С течением времени пребывания кристалла при $T=300$ К даже в безмасляном вакууме не хуже 10^{-4} мм рт ст в спектрах фотолюминесценции растет полоса в районе 2.2 эВ. Эффект значительно лучше регистрируется в спектрах фотолюминесценции при $T=90$ К (Рис. 3.10). Следовательно, длинноволновая полоса спектров фотолюминесценции соответствует проявлению продуктов взаимодействия $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ с водой с образованием кристаллогидратов, как показали рентгеноструктурные исследования.

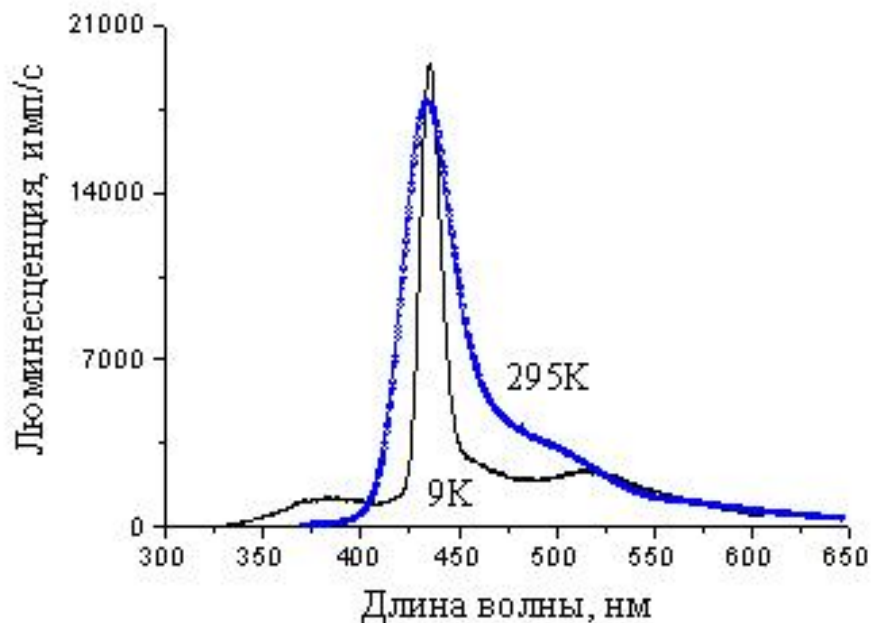


Рисунок 3.8. Спектры фотолюминесценции кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ при энергии возбуждения 14 эВ при $T = 9$ и 295К.

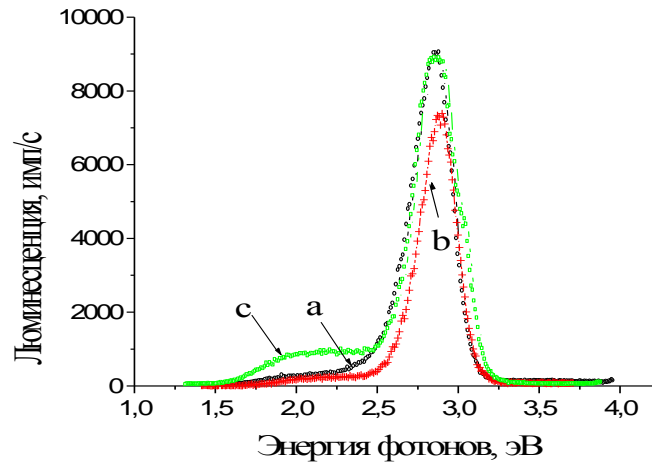


Рисунок 3.9. Спектры фотолюминесценции при $T=295\text{K}$ при энергии возбуждения 4.28 эВ сразу после установки образца в криостат (а), через 6 часов (b) и 25 часов (c) выдержки в вакууме.

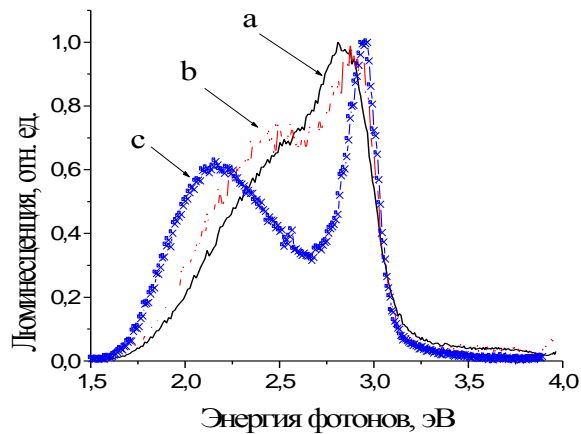


Рисунок 3.10. Спектры фотолюминесценции при $T=90\text{K}$ при $E_{\text{exc}}=4.28\text{ эВ}$ сразу после установки образца (а), через 6 часов (b) и 25 часов (c).

Таким образом, результаты исследования люминесценции выращенного кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ показали, что редкоземельный ион вошел в матрицу иодида стронция в количестве, достаточном для получения интенсивного излучения. Значительная интенсивность люминесцентных линий дает основание полагать, что световыход полученных легированных кристаллов достаточно высок. Вода, адсорбированная из атмосферы, отрицательно влияет на люминесцентные свойства $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, ее присутствие на спектрах проявляется в виде широкой полосы. В результате оценки времени затухания фотолюминесценции было установлено, что при возбуждении гамма-излучением его величина составляет 1,2 микросекунды. Значение края фундаментального поглощения равно 4,5 эВ, минимальная энергия межзонных переходов E_g

при температуре 300К составляет 4.7–4.8 эВ.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что выращенный кристалл $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$ безусловно является перспективным сцинтилляционным материалом. Он удовлетворяет всем основным требованиям, предъявляемым к сцинтилляторам, таким как достаточно большая плотность, высокое оптическое качество, интенсивная люминесценция. В силу чрезвычайной гигроскопичности работа с данными кристаллами требует особых условий, прежде всего полного отсутствия контакта с атмосферой. Даже кратковременный контакт с воздухом отрицательно сказывается на их свойствах, прежде всего на пропускании и люминесценции. Поэтому изготовленный элемент должен покрываться специальной пленкой, предотвращающей его контакт с атмосферой. Полученные кристаллы помещаются в алюминиевый контейнер, выдержанный в токе сухого аргона, с выходным окном из кварцевого стекла (Рис. 3.11).



Рисунок 3.11. Кристалл $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$ в алюминиевом контейнере. Размер: $\varnothing 19 \times 40$ мм.

При этом следует учитывать, что при возбуждении гамма-излучением для $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ характерно довольно большое время затухания, что ограничивает его применение в некоторых областях. С целью уменьшения времени затухания изучали процессы введения в матрицу SrI_2 трехвалентных ионов РЗЭ.

Кристаллы $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ рассматривались в качестве модели, позволяющей понять особенности вхождения неизоэлектронных ионов редкоземельных элементов в изучаемую матрицу SrI_2 . А именно определить, в каком валентном состоянии подобные ионы встраиваются в данную структуру, требуется ли вводить дополнительный ион-компенсатор. Необходимо было изучить, как при этом меняются спектроскопические, сцинтилляционные свойства, в частности время затухания. Неодим является ближайшим соседом празеодима по таблице Менделеева. Как и празеодим, он может находиться в состоянии 2+ или 3+ [81]. Кроме

того, соединение NdI_3 гораздо менее гигроскопично и более доступно, тогда как получение иодида празеодима является очень непростой задачей. Все эти качества позволяют без особых сложностей выращивать кристаллы $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ и проводить необходимые исследования.

3.1.2. Свойства кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$

При выращивании кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ оптимальная скорость опускания ампулы составляет 4 мм/сутки, а температурный градиент в зоне роста - $30^\circ\text{C}/\text{см}$ (эксперимент № 14). Образцы для исследований изготавливались из чистой части полученных кристаллов (Рис. 3.12).



Рисунок 3.12. Кристаллы $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$.

Для того чтобы оценить степень вхождения ионов Nd^{3+} в матрицу SrI_2 были проведены исследования спектров люминесценции в широком диапазоне от УФ до ближнего ИК.

На Рис. 3.13 представлены спектры люминесценции, полученные при температурах 8 и 293 К и давлении 2×10^{-9} Па при фотовозбуждении синхротронным излучением ($\lambda=185$ нм, 190 нм).

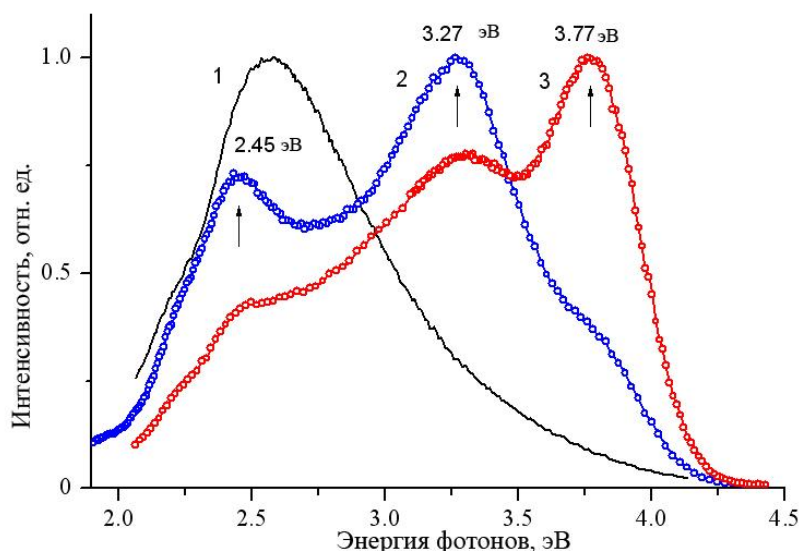


Рисунок 3.13. Спектры фотолюминесценции кристалла $\text{SrI}_2:\text{Nd}$ при температуре 293 – (1) и 8 К – (2,3), измеренные при селективном возбуждении в УФ диапазоне длиной волны 185 нм – (1,2) и 190 нм – (3).

Люминесцентная спектроскопия в УФ области не выявила присутствия в решетке SrI_2 ионов трехвалентного неодима Nd^{3+} , ионы Nd^{2+} также не были обнаружены. На спектре присутствуют три пика. Первый пик обусловлен собственным дефектом матрицы, он также присутствовал на спектрах для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}$. Второй пик обусловлен образованием экситонов, присутствие которых в структуре говорит о высоком качестве исследуемых кристаллов. Третий пик ранее не наблюдался. Скорее всего, он свидетельствует о появлении новых дефектов в кристалле, которые провоцируются введением неодима и косвенно подтверждают факт его присутствия в структуре выращенных кристаллов.

Рис. 3.14 демонстрирует спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, полученные при длине возбуждающей волны 330 нм при температуре 300 К. Оказалось, что кристалл прозрачен от 400 нм. В диапазоне длин волн от 400 до 1060 нм присутствуют небольшие полосы, обусловленные возбужденным состоянием Nd^{3+} при $\lambda=330$ нм. Наблюдаемая широкая полоса фотолюминесценции в области 1060-1080 нм соответствует переходу электронов в ионе неодима на более низкий уровень (${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$) и указывает на его трехвалентное состояние. Судя по слабой интенсивности фотолюминесценции, трехвалентный неодим входит в структуру в очень малом количестве (менее 0.5%).

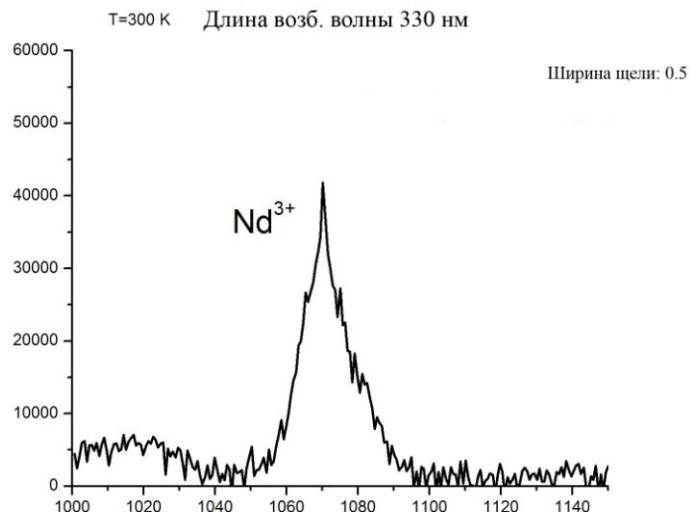


Рисунок 3.14. Спектр фотолюминесценции $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, полученный при возбуждении с длиной волны 330 нм.

Для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ было измерено время затухания при возбуждении гамма-излучением (Cs-137). Как видно из Рис. 3.15, его значение зависит от условий проведения измерений и меняется от 20 нс (при температуре 8 К) до 60 нс (при температуре 293 К). Это существенно ниже показателя для кристаллов $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{I}_2$. Такие результаты позволяют прогнозировать получение хорошего результата при легировании иодида стронция трехвалентными редкоземельными ионами, в том числе празеодима.

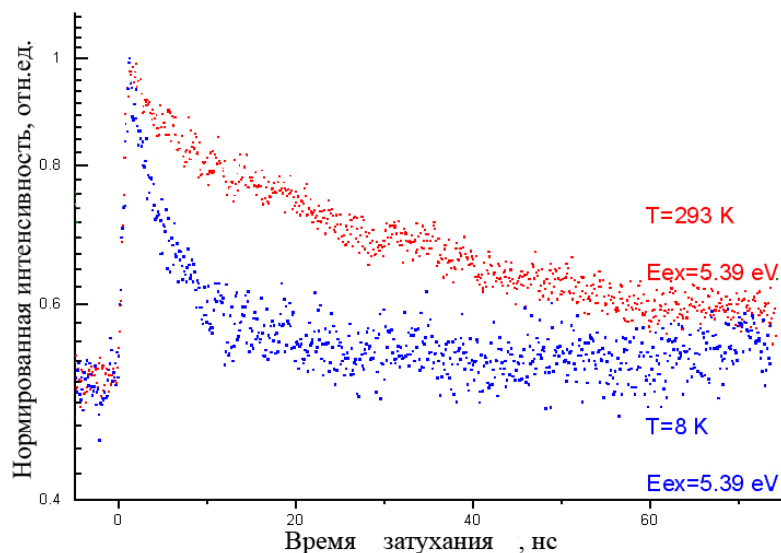


Рисунок 3.15. Время затухания для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, измеренное при различных температурах.

Исследования выращенных кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ показали, что введение в матрицу иодида стронция иона PЗЭ^{3+} действительно позволяет значительно сократить время затухания.

Было установлено, что в отсутствие компенсатора заряда ион PЗЭ^{3+} входит в структуру SrI_2 в количестве менее 0.5%. Для повышения уровня легирования необходимо присутствие содопанта. На модели $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ было показано, что легирование матрицы иодида стронция PЗЭ^{3+} позволяет сократить время затухания, поэтому следующим этапом работы было получение кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и исследование их свойств.

3.1.3. Свойства кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$

При выращивании кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ наилучшие результаты были достигнуты в эксперименте № 17 ($V = 4$ мм/сутки, $T_{\text{grad}} = 30^\circ\text{C}/\text{см}$). Для $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ оптимальные условия роста отвечают эксперименту № 20: 4 мм/сутки и $35^\circ\text{C}/\text{см}$, соответственно (Рис. 3.16).



Рисунок 3.16. Кристаллы $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$.

Из этого кристалла были изготовлены образцы для исследования спектров люминесценции. Поскольку кристаллы выращивались методом Стокбаргера-Бриджмена в вертикальном варианте без дополнительного механического перемешивания, на распределение примеси оказывала влияние гравитационная сила. Кроме того, распределение PЗЭ по слитку зависит от коэффициента вхождения. В результате концентрация примеси вдоль слитка могла отличаться. Для того чтобы определить степень этого отличия, спектры фотолюминесценции ($\lambda=365$ нм) снимались для участков в двух разных частях слитка: конической и расположенной

выше цилиндрической. На Рис. 3.17 показаны спектры для $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ без компенсатора заряда. Для сравнения приведен спектр кристалла чистого иодида стронция. На них присутствует интенсивный пик на 435 нм, характерный для матрицы SrI_2 , о чем говорилось в п. 3.1.1. Помимо этого заметны небольшие пики (около 490, 540, 600, 625, 650 нм), указывающие на присутствие в структуре ионов Pr^{3+} [86]. «Гало» на спектрах в области 500-700 нм возникает вследствие деградации образцов при подготовке во время съемки на воздухе вследствие их сильной гигроскопичности. Слабая интенсивность на спектрах обоих участков указывает на крайне низкое содержание активатора даже в нижней части слитка. Редкоземельные ионы в состоянии $2+$, как и в эксперименте с неодимом, обнаружены не были. Такой результат подтверждает необходимость введения компенсатора заряда для получения кристаллов с достаточной концентрацией легирующей примеси. Спектры для разных участков незначительно отличаются друг от друга. Можно отметить, что на спектре для конического участка пики немного более выражены.

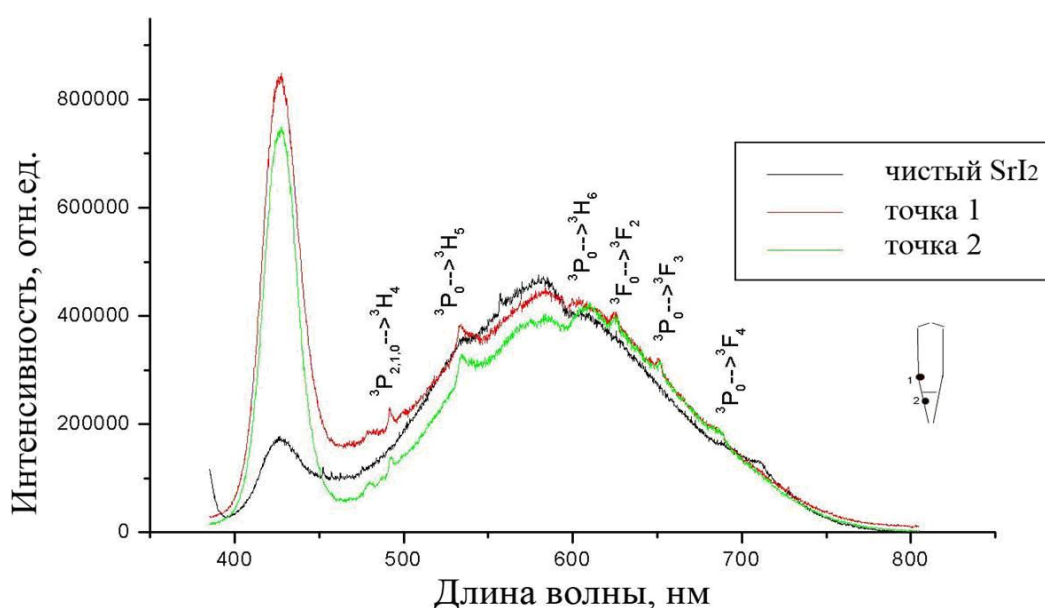


Рисунок 3.17. Спектры фотолюминесценции для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, полученные при длине возбуждающей волны 365 нм, $T=300$ К.

При наличии компенсатора заряда (эксперимент № 20) спектры фотолюминесценции, полученные при тех же условиях, выглядят совсем иначе. На Рис. 3.18 представлен весь набор пиков, характерных для ионов Pr^{3+} (около 490, 540, 600, 625, 650, 690, 710 нм). Они присутствуют на спектрах, снятых в различных участках слитка. Картина согласуется с результатами для $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, но на данном спектре интенсивность фотолюминесценции

достаточно высокая. Это говорит о том, что при наличии компенсатора заряда (ионов натрия) ионы Pr^{3+} входят в структуру в достаточном количестве, позволяющем исследовать сцинтилляционные свойства полученного материала. Следует отметить, что интенсивность пиков выше для участка, расположенного в носике. Эта особенность указывает на высокий коэффициент вхождения. То есть на кристаллах $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ гравитационный эффект проявился гораздо сильнее. Вероятно, на спектрах кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ его влияние не так заметно вследствие невысокой интенсивности имеющихся пиков на фоне широкой полосы.

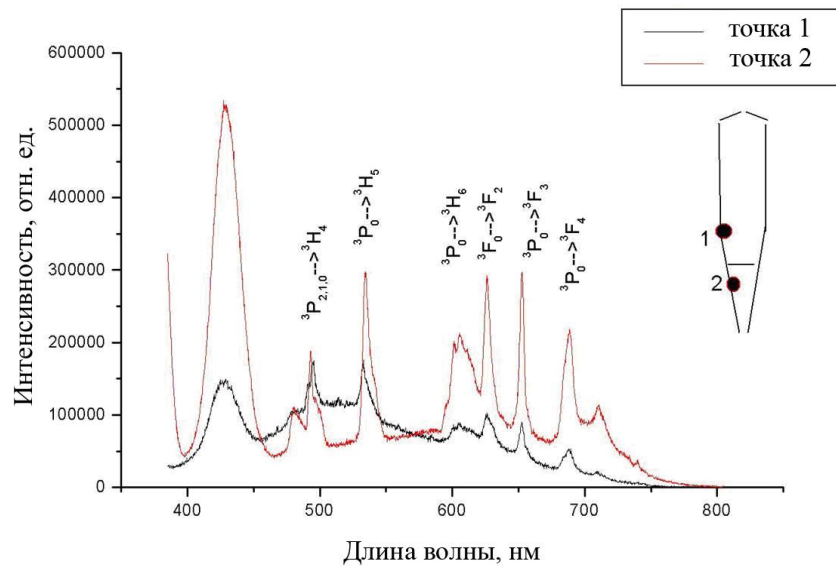


Рисунок 3.18. Спектры фотолюминесценции для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, полученные при длине возбуждающей волны 365 нм, $T=300$ К.

На основании полученных результатов можно заключить, что на данный момент среди кристаллов галогенидов $\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}$ является наиболее эффективным сцинтилляционным материалом благодаря сочетанию хорошего энергетического разрешения и очень высокого световыхода. В ходе работы были отработаны методики синтеза и выращивания кристаллов SrI_2 , $\text{SrI}_2:\text{Eu}$, $\text{SrI}_2:\text{Nd}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$. Установлено, что введение в матрицу SrI_2 иона PЗЭ^{3+} позволяет значительно сократить время затухания, что позволит расширить области применения данного сцинтиллятора. Показано, что при легировании иодида стронция неизовалентными ионами PЗЭ^{3+} для обеспечения их концентрации в кристалле, достаточной для интенсивной люминесценции, необходимо присутствие содопанта - компенсатора заряда. Подходящим ионом является Na^+ .

Поскольку кристаллы иодидов нестабильны, их использование подразумевает определенные сложности. Поэтому при выборе следующего объекта исследования с целью

поиска нового перспективного сцинтилляционного материала рассматривались соединения более устойчивых бромидов. Одним из требований к сцинтилляционному материалу является высокая плотность. Исходя из этого, дальнейшие исследования были посвящены попыткам синтезировать соединение, содержащее тяжелые атомы свинца, вырастить и исследовать новые кристаллы $Sr_xPb_yBr_{2(x+y)}$.

3.2. Свойства кристаллов $Sr_xPb_yBr_{2(x+y)}$

Так как система $SrBr_2 - PbBr_2$ ранее не исследовалась, первоочередной задачей стало получение тройного соединения. С этой целью выращивались кристаллы с различным соотношением исходных бромидов.

В результате проведенных экспериментов по выращиванию кристаллов $Sr_xPb_yBr_{2(x+y)}$ были выбраны наиболее оптимальные параметры роста. При соотношении исходных бромидов $SrBr_2: PbBr_2 = 1:1$ и $1:2$ (эксперименты №№ 23, 25) (Рис. 3.19) оптимальная скорость опускания ампулы составила 5 мм/сутки, температурный градиент в зоне роста - $25^\circ\text{C}/\text{см}$. Под положительным результатом в данном случае подразумевалось получение достаточно чистых и прозрачных кристаллов, из которых изготавливались образцы для структурных и спектроскопических исследований.



Рисунок 3.19. Кристаллы, выращенные при соотношении $SrBr_2: PbBr_2 = 1:1$ (слева) и $1:2$ (справа).

Для каждого эксперимента необходимо было определить, какие фазы образуются при данном соотношении исходных компонентов. Поэтому в первую очередь проводился рентгенофазовый анализ. Так как бромид стронция гигроскопичен, анализ проводили в условиях отсутствия контакта с атмосферой и на воздухе (Рис. 3.20).

При соотношении $SrBr_2: PbBr_2 = 1:1$ полученное вещество представляет собой смесь

чистого бромида свинца и бромида стронция, причем на рентгенограмме большинство пиков SrBr_2 выражено слабо. Несколько пиков отвечают материалу кюветы. Чтобы проверить герметичность кюветы и исключить возможность разложения вещества в процессе съемки, анализ был проведен повторно после 3 суток. Изменений зафиксировано не было. То есть, несмотря на длительный синтез и неоднократную перекристаллизацию, в результате экспериментов не удалось получить тройное соединение. Это указывает на то, что данное соотношение бромидов в системе $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ может соответствовать точке эвтектики.

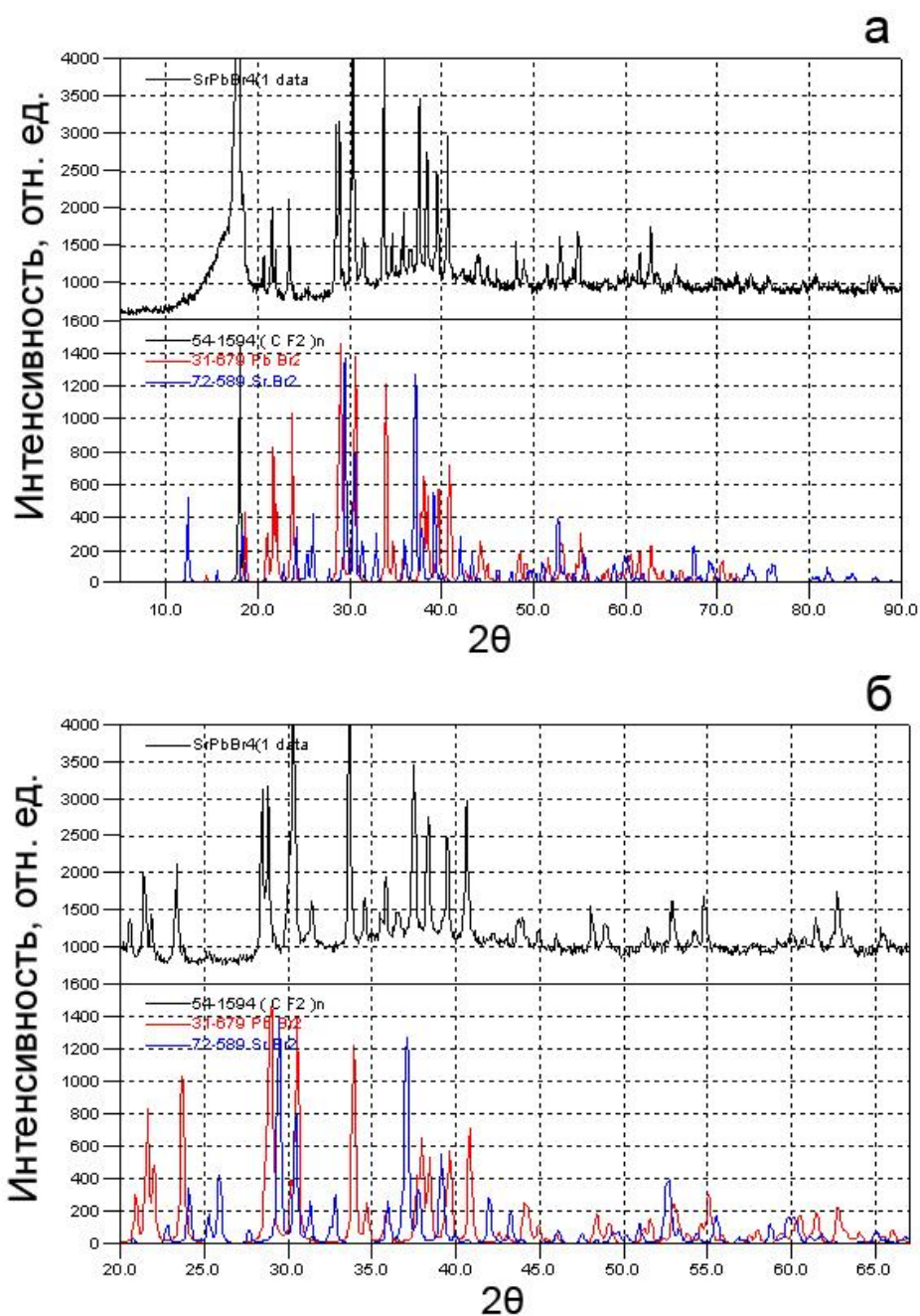


Рисунок 3.20. Рентгенограммы порошка $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$ ($\text{SrBr}_2:\text{PbBr}_2 = 1:1$) (вверху) и эталонные рентгенограммы SrBr_2 , PbBr_2 , тефлона (внизу): съемка сразу после установки (а) и через 3 суток (б).

По аналогии с уже изученными системами KBr:PbBr_2 , где тройные соединения образуются в области большего содержания бромида свинца, для дальнейших исследований было выбрано соотношение $\text{SrBr}_2: \text{PbBr}_2 = 1:2$.

Кристаллы, выращенные при данном соотношении исходных компонентов, характеризуются блочным строением, при этом различаются блоки двух типов: прозрачные бесцветные, преобладающие на всем протяжении слитков, и мутноватые блоки беловатого оттенка, сосредоточенные в средней части. Исследования проводились на образцах, изготовленных из блоков обоих типов. Результаты РФА показали, что в данном случае картина меняется. На рентгенограмме (Рис. 3.21) четко определяется фаза, похожая на PbBr_2 , но положение пиков сильно смещено в сторону меньших углов, что указывает на увеличение параметров элементарной ячейки. То есть в результате данного эксперимента удалось получить тройное соединение. Помимо этого на рентгенограмме присутствует несколько пиков слабой интенсивности, отвечающих другой фазе. Малое количество пиков указывает на крайне низкое, фактически примесное содержание данной фазы в образцах. Поэтому идентифицировать ее только по полученным рентгенограммам не представляется возможным.

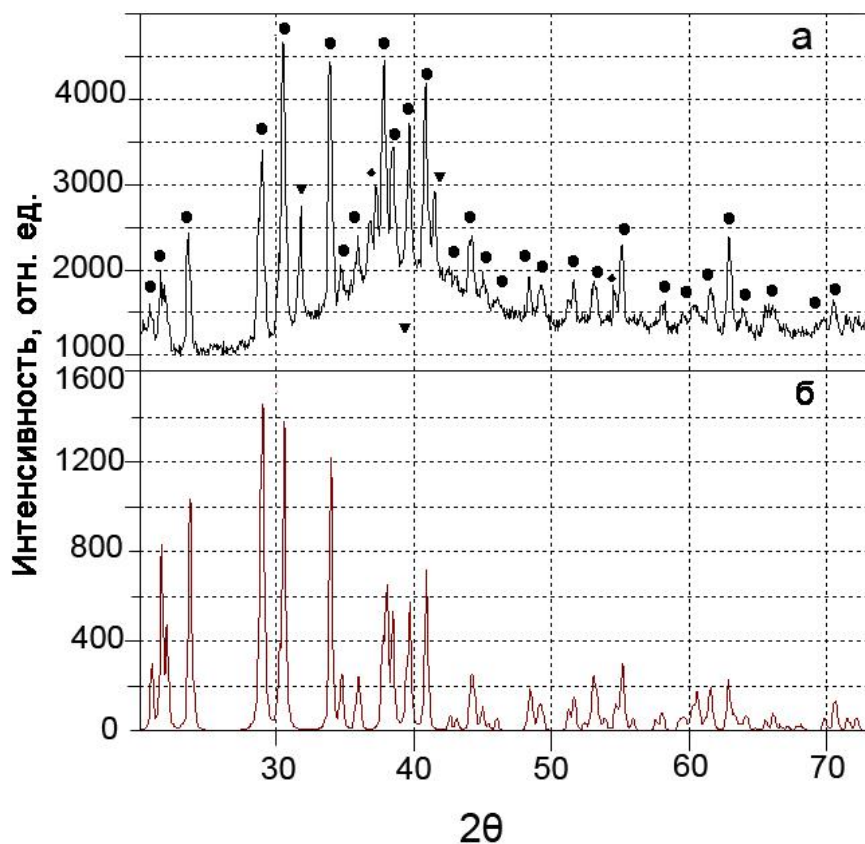


Рисунок 3.21. Рентгенограмма порошка при $\text{SrBr}_2: \text{PbBr}_2 = 1:2$:

● - SrPb_3Br_8 , ◆ - неидентифицированная фаза, ▼ – материал кюветы.

По результатам РФА тройное соединение получилось при выращивании кристаллов с соотношением исходных компонентов $\text{SrBr}_2 : \text{PbBr}_2 = 1:2$. Поэтому рентгеноструктурный анализ проводился на образцах, выращенных именно при таком соотношении. Так как полученные соединения могут быть неустойчивы на воздухе, для предотвращения разложения анализ проводили при температуре 150 К. Чтобы оценить отличие между структурами тройного соединения и чистого бромида свинца, аналогичный анализ проводили для монокристалла PbBr_2 . Полученные данные и условия анализа приведены в Таблице 3.2. Результаты исследования показали, что полученное вещество представляет собой кристалл состава SrPb_3Br_8 ромбической сингонии, пространственная группа $Pnma$. Ионы стронция и свинца занимают по одной неэквивалентной позиции в структуре, ионы брома – две.

Таблица 3.2. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для кристаллов SrPb_3Br_8 и PbBr_2

Стехиометрическая формула	$\text{Sr Pb}_3 \text{Br}_8$	Pb Br_2
Молекулярный вес	1356.84	367.01
Температура	150(2) К	150(2) К
Длина волны	0.71073 Å	0.71073 Å
Сингония	Orthorhombic	Orthorhombic
Пространственная группа	$P n m a$	$P n m a$
Параметры ячейки	$a = 8.0056(4) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 4.7359(2) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 9.5208(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 8.0256(4) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 4.7103(3) \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 9.5398(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Объём	$360.97(3) \text{ Å}^3$	$360.63(3) \text{ Å}^3$
Z	1	4
Плотность (расчетная)	6.242 г/см^3	6.760 г/см^3
Коэффициент поглощения	61.199 мм^{-1}	68.657 мм^{-1}
F(000)	567	608
Размер кристалла	$0.19 \times 0.14 \times 0.12 \text{ мм}^3$	$0.18 \times 0.10 \times 0.08 \text{ мм}^3$
Диапазон сбора данных по θ	от 3.32 до 28.26°	от 3.32 до 28.27°
Диапазон h,k,l	$-8 \leq h \leq 10, -5 \leq k \leq 6, -12 \leq l \leq 9$	$-10 \leq h \leq 5, -6 \leq k \leq 5, -12 \leq l \leq 12$
Число измеренных рефлексов	2217	2395

Число независимых рефлексов	504 [R(int) = 0.0471]	504 [R(int) = 0.0351]
Полнота сбора данных по $\theta = 25.50^\circ$	100.0 %	100.0 %
Макс. и мин. пропускание	0.0511 и 0.0303	0.0730 и 0.0284
Метод уточнения	полноматричный МНК по F^2	
Число рефлексов / огр. / параметров	504 / 0 / 22	504 / 0 / 20
S-фактор по F^2	1.177	1.187
R-фактор [$I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0798	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0576
R-фактор (все данные)	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0804	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0577
Макс. и мин. остаточной эл. плотности	1.850 и -2.646 $e/\text{\AA}^3$	2.534 и -1.618 $e/\text{\AA}^3$

Координационные числа катионов равны 9 (7+2), координационные полиэдры представляют собой одношапочные тетрагональные призмы. Структура SrPb_3Br_8 представляет собой несколько измененную структуру чистого PbBr_2 , где часть ионов свинца замещена ионами Sr^{2+} (Рис. 3.22).

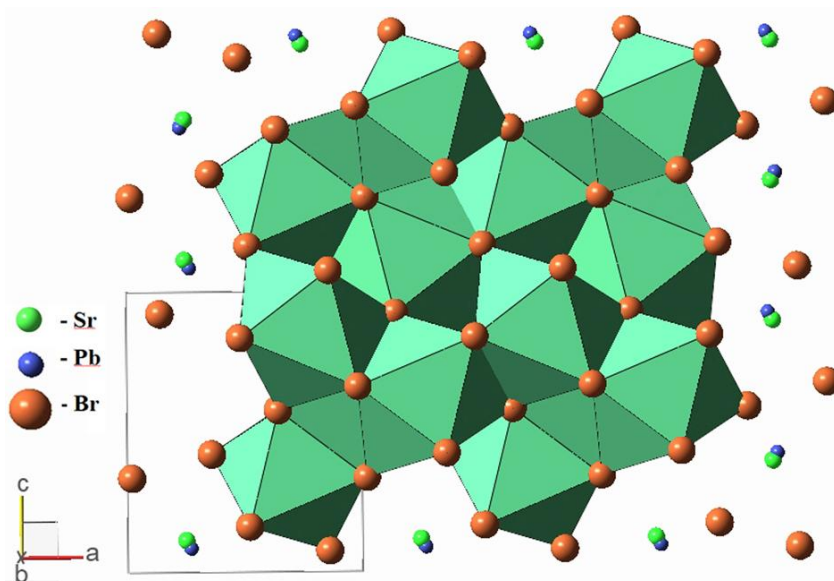


Рисунок 3.22. Кристаллическая структура SrPb_3Br_8 .

При этом координационные полиэдры свинца, занятые стронцием, искажаются, длины связей катион-анион для ионов Sr^{2+} и Pb^{2+} отличаются (Таблица 3.3). Позиции обоих катионов отличаются от позиции иона Pb^{2+} в структуре чистого бромида свинца: по сравнению с ней в структуре тройного соединения Sr^{2+} и Pb^{2+} несколько смещены, вследствие чего структура SrPb_3Br_8 немного искажается.

Таблица 3.3. Длины связей катион-анион в кристаллах SrPb_3Br_8 и PbBr_2

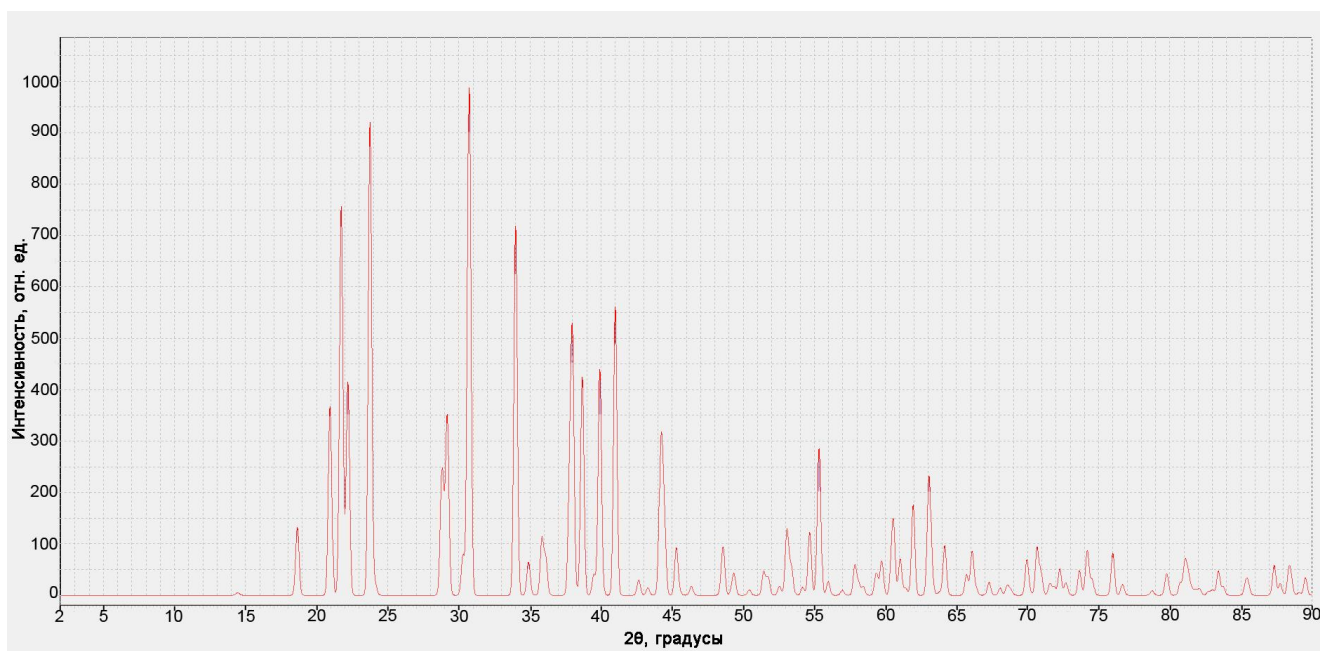
SrPb_3Br_8		PbBr_2
Sr-Br	Pb-Br	Pb-Br
3.049	2.939	2.942
3.116	3.013	3.008
3.116	3.013	3.008
3.146	3.194	3.190
3.243	3.194	3.190
3.244	3.268	3.269
3.244	3.276	3.274
3.660	3.894	3.896
3.660	3.894	3.896

На основании этих данных по методике, предложенной Меркуловым А.А. с соавторами, были рассчитаны ионные радиусы Sr^{2+} и Pb^{2+} по формуле:

$$R_{\text{катиона}} = \sum L_{\text{катион-анион}}/n - \frac{1}{2} \sum L_{\text{анион-анион}}/m$$

где n – число плотных связей катион-анион, m – число плотных контактов анион-анион [87]. Согласно полученным результатам в данной структуре $R_{\text{ион}}(\text{Sr}^{2+})=1.33 \text{ \AA}$, $R_{\text{ион}}(\text{Pb}^{2+})=1.30 \text{ \AA}$. В структуре чистого PbBr_2 $R_{\text{ион}}(\text{Pb}^{2+})=1.30 \text{ \AA}$. То есть, несмотря на небольшое искажение, ионный радиус свинца остается таким же.

По данным рентгеноструктурного анализа была получена расчетная рентгенограмма для SrPb_3Br_8 (Рис. 3.23). Все пики отвечают пикам основной фазы на рентгенограмме, полученной для порошка.

Рисунок 3.23. Расчетная рентгенограмма SrPb_3Br_8 .

Для SrPb_3Br_8 были получены спектры пропускания и поглощения (Рис. 3.24). Кристаллы прозрачны от ≈ 360 нм. В более длинноволновой области пропускание снижается, на спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие длинам волн (λ) 2.9, 6.23 и 15 мкм (Рис.3.24). Они возникают вследствие присутствия в структуре молекул воды или ОН-группы [88].

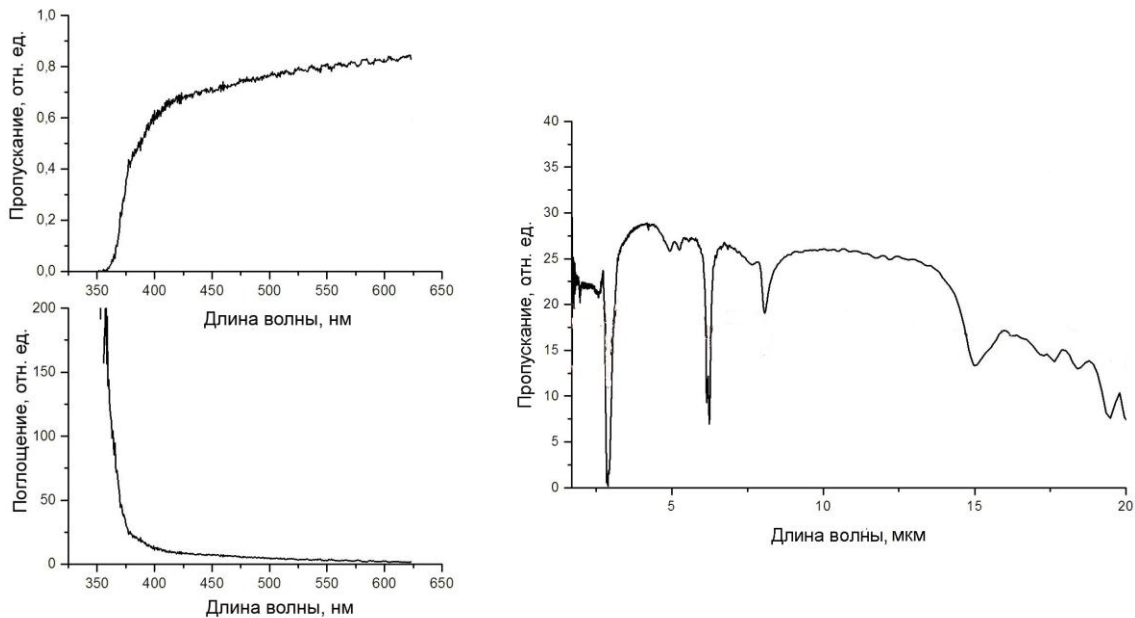


Рисунок 3.24. Спектры поглощения и пропускания кристаллов SrPb_3Br_8 .

По спектру поглощения для SrPb_3Br_8 была оценена ширина запрещенной зоны: $E_g = 3.20$ эВ. Для сравнения, для чистого бромида свинца эта величина составляет 4.20 эВ [89].

Согласно полученным результатам в системе $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ при соотношении исходных бромидов 1:2 образуются два соединения, одно из которых представляет собой тройное соединение состава SrPb_3Br_8 . Очевидно, что при данном соотношении исходных компонентов сопутствующее соединение, обнаруженное в результате РФА, должно содержать стронций. Спектроскопические исследования указывают на присутствие в системе кислорода и воды. Приведенные факты позволяют предположить, что неидентифицированная фаза представлена кислородосодержащим соединением стронция.

Таким образом, в ходе исследования системы $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ при различных соотношениях бромидов были получены следующие результаты:

- При соотношении $\text{SrBr}_2:\text{PbBr}_2 = 1:1$ не образуется тройного соединения.
- При $\text{SrBr}_2:\text{PbBr}_2 = 1:2$ кристаллизуется тройное соединение состава SrPb_3Br_8 . Структура описывается пространственной группой $Pnma$, схожа со структурой PbBr_2 . При вхождении ионов Sr^{2+} изменяются параметры элементарной ячейки, происходит незначительное искажение

кристаллической решетки бромида свинца. Кристаллы этого состава прозрачны от ≈ 360 нм, ширина запрещенной зоны составляет 3.20 эВ, плотность равна 6.242 г/см^3 . В работах по КРВ было показано, что коэффициент распределения РЗЭ достаточно высокий. Поэтому данный материал в дальнейшем может быть легирован РЗЭ, которые могут входить в позиции как свинца, так и стронция.

3.3. Свойства кристаллов SrMgF_4

На основании данных проведенного анализа литературы был выбран следующий объект исследований – перспективные нелинейно-оптические кристаллы SrMgF_4 для ВУФ-УФ диапазона.

Выращивание кристаллов SrMgF_4 является сложной задачей вследствие возможных потерь фтора и последующего нарушения стехиометрии. Результат удалось получить при введении в систему фтор-агента CF_4 , обеспечивая в ампуле небольшое избыточное давление. Оптимальная скорость опускания ампулы составила 1 мм/сутки, температурный градиент в зоне роста - 10°C/см (эксперимент № 29). При указанных условиях были выращены прозрачные монокристаллы, из которых изготавливали образцы для исследований (Рис. 3.25). Стехиометричность состава подтвердили результаты рентгенофазового анализа монокристалла.



Рисунок 3.25. Образец, изготовленный из монокристалла SrMgF_4 , размером 10 мм.

Свойства кристалла определяются его структурой. До настоящего времени не было однозначного мнения о структуре кристаллов SrMgF_4 , фазовый переход был предсказан только теоретически. Поэтому в первую очередь исследовалась структура выращенных кристаллов. Для того чтобы зафиксировать фазовый переход, рентгеноструктурный анализ монокристаллического образца проводили в широком диапазоне температур.

В результате рентгеноструктурного анализа монокристаллов SrMgF_4 было установлено

наличие низкотемпературной и высокотемпературной фаз. При комнатной температуре кристалл SrMgF_4 имеет моноклинную сингонию, пространственная группа $P2_1$, $a = 7.4736 \text{ \AA}$, $b = 16.8835 \text{ \AA}$, $c = 7.8010 \text{ \AA}$, $\beta = 105.0302^\circ$. Структура представлена ориентированными параллельно (100) слоями, сложенными из цепочек неправильных октаэдров MgF_6 , имеющих общие вершины и вытянутых вдоль оси b (Рис. 3.26: а, б). Атомы стронция располагаются между слоями. При этом для магния, стронция и фтора количество независимых позиций составляет 6, 6 и 24, соответственно. Поэтому в структуре в зависимости от позиции атомов Mg присутствуют 6 типов октаэдров MgF_6 , развернутых относительно друг друга (на Рис. 3.26: а, б они показаны разными цветами). В зависимости от своего положения атомы стронция окружены 7 ($\text{Sr}1, \text{Sr}2$), 9 ($\text{Sr}3, \text{Sr}5$) или 10 ($\text{Sr}4, \text{Sr}6$) атомами фтора (координационные числа определялись путем построения полиэдров Дирихле с использованием программы Xshell [90]). Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными [67]. Однако следует отметить, что в данной работе использовали стандартную установку $P12_11$ ($\beta = 105.030^\circ$), тогда как в работе [67] структура описана как $P112_1$ ($\gamma = 105.041^\circ$).

Изменения структуры были зафиксированы при нагревании кристалла до температуры 177°C (450 К). При этом изменились параметры и симметрия кристаллической решетки. Чтобы иметь уверенность в точности результатов, детальные измерения параметров высокотемпературной фазы проводились при более высокой температуре. При 523 К кристалл SrMgF_4 описывается ромбической симметрией $\text{Cmc}2_1$ с параметрами $a = 3.9369 \text{ \AA}$, $b = 14.4884 \text{ \AA}$, $c = 5.6379 \text{ \AA}$. По аналогии с низкотемпературной фазой структуру также можно охарактеризовать как слоистую, однако в данном случае цепочки неправильных октаэдров MgF_6 вытянуты вдоль оси c и имеют общие вершины, образуя слои, ориентированные параллельно (010) (Рис. 3.26: с, d). Следует отметить, что хотя при фазовом переходе имеет место повышение симметрии с моноклинной на ромбическую, при высокой температуре наблюдается лишь небольшое смещение атомов относительно друг друга, благодаря которому структура становится более симметричной. Ионы фтора занимают 4 неэквивалентные позиции, тогда как ионы магния и стронция имеют лишь по одной позиции. Поэтому в структуре этой фазы присутствуют октаэдры MgF_6 только одного типа. КЧ атомов стронция - 9. Подробные данные о структурах обеих фаз SrMgF_4 приведены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для низкотемпературной и высокотемпературной фаз монокристалла SrMgF₄

Фаза	Низкотемпературная	Высокотемпературная
Формула	Sr Mg F ₄	
Молекулярный вес	187.93	
Температура	123 К	523 К
Длина волны	0.71073	0.71073
Сингония	моноклинная	ромбическая
Пространственная группа	P 2 ₁	Cmc2 ₁
Параметры ячейки	a = 7.4736(5) Å b = 16.8835(12) Å c = 7.8010(5) Å α = 90°. β = 105.030(2)°. γ = 90°.	a = 3.937(3) Å b = 14.488(9) Å c = 5.638(4) Å α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Объём	950.66(11)	321.6(4)
Z	12	4
Плотность (расчетная)	3.939	3.882
Коэффициент поглощения	17.130	16.880
F(000)	1032	344
Диапазон сбора данных по θ	2.41 to 28.28°	2.81 to 25.99°
Диапазон h,k,l	-9<=h<=9, -22<=k<=22, -10<=l<=10	-4<=h<=4, -12<=k<=17, -6<=l<=6
Число измеренных рефлексов	11895	914
Число независимых рефлексов	4694 [R(int) = 0.0322]	347 [R(int) = 0.0865]
Полнота сбора данных по θ = 25.50°	99.9	99.5
Макс. и мин. пропускание	0.2615 и 0.1410	0.2653 и 0.1435
Метод уточнения	полноматричный МНК по F ²	
Число рефлексов / огр. / параметров	4694 / 13 / 325	347 / 7 / 38
S-фактор по F ²	0.750	1.104
R-фактор [I>2θ(I)]	R1 = 0.0235, wR2 = 0.0560	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1280
R-фактор (все данные)	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0604	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1283
Макс. и мин. остаточной эл. плотности	0.765 and -0.730	1.588 and -1.141

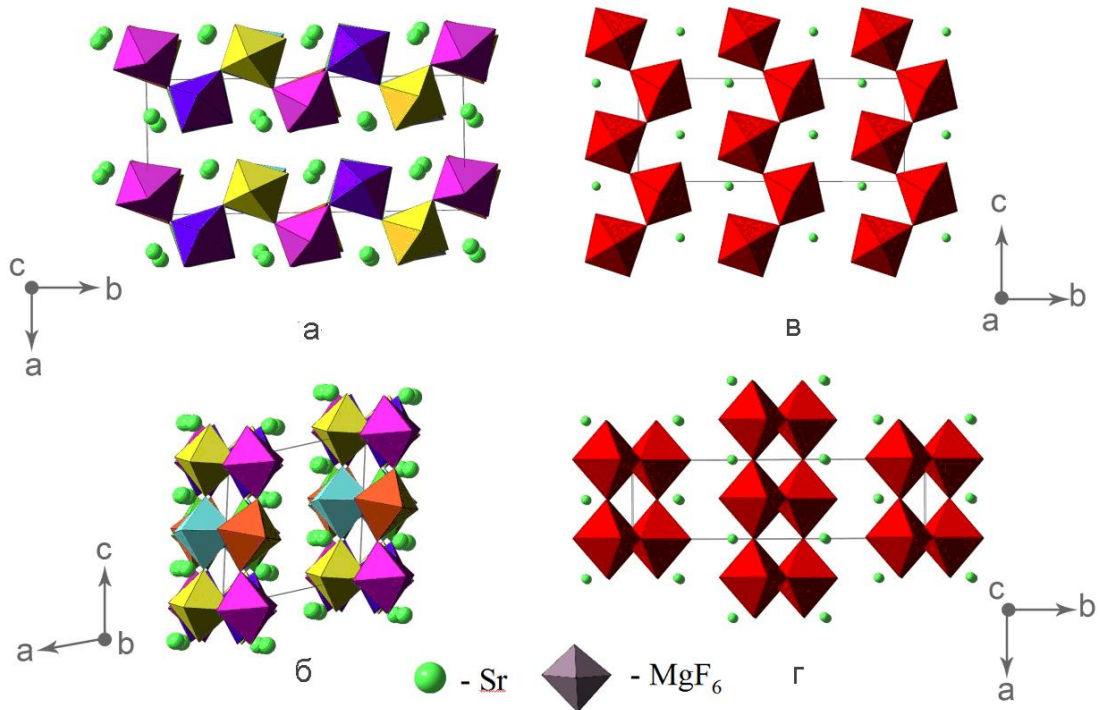


Рисунок 3.26. Кристаллическая структура SrMgF₄: моноклинная (а, б) и ромбическая (в, г) фазы.

Поляризационно-оптические исследования в широком диапазоне температур также позволяют зафиксировать фазовый переход по аномалиям двупреломления и изменениям при наблюдении образца под поляризационным микроскопом при определенной температуре.

Наблюдения под микроскопом показали, что в срезе (100) при комнатной температуре в поле зрения поляризационного микроскопа наблюдается очень мелкая, слабо различимая систематическая полосчатая двойниковая структура (Рис. 3.27) с компонентами, отличающимися положениями погасания на небольшой угол $2\varphi \approx 1-1.5^\circ$. Правильная структура образуется после продолжительного отжига при температуре около 600К. В процессе нагревания малый угол разориентации 2φ постепенно уменьшается и двойники различимы лишь до температуры около 450К. Выше этой температуры погасание пластинки становится ровным. В двух других срезах во всём исследованном интервале температур погасание остаётся чётким, двойников нет.

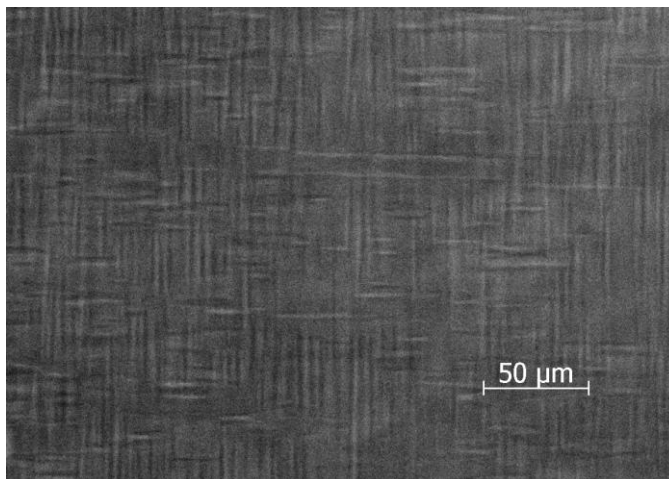


Рисунок 3.27. Систематическая полосчатая двойниковая структура в кристалле SrMgF_4 , наблюдаемая под микроскопом.

На основании полученных результатов для повышения оптического качества выращенных кристаллов была разработана методика отжига, описанная в Главе II. Температура отжига составляла 300°C , так как после выдержки при этой температуре наблюдалась правильная структура. Аналогичные исследования, проведенные на отожженных образцах, показали, что в результате отжига кристаллы становились оптически более однородными, двойниковая структура систематизировалась. При этом удалось избавиться от неоднородных напряжений и посторонних включений, наблюдаемых в неотожженных образцах. Кристаллы отжигались при температуре выше точки фазового перехода, то есть в процессе отжига происходил фазовый переход. Несмотря на то, что после этого имело место резкое охлаждение, отожженные образцы представляли собой низкотемпературную фазу SrMgF_4 . Таким образом, обнаруженный фазовый переход является обратимым.

Результаты измерений температурных зависимостей двупреломления $\Delta n_1(T)$, $\Delta n_2(T)$ и $\Delta n_3(T)$ кристалла SrMgF_4 представлены на Рис. 3.28. При комнатной температуре значения двупреломления различны: $\Delta n_1 = (n_2 - n_3) = 0.0135$, $\Delta n_2 = (n_1 - n_3) = 0.0030$ и $\Delta n_3 = (n_1 - n_2) = 0.0165$. В процессе изменения температуры выявлено аномальное поведение этих оптических характеристик. В области высоких температур $500 - 1130\text{K}$ зависимости $\Delta n_1(T)$, $\Delta n_2(T)$ и $\Delta n_3(T)$ представляют собой гладкие кривые, описываемые полиномом второго порядка. Вблизи 480K на всех трёх зависимостях $\Delta n_i(T)$ наблюдаются ярко выраженные аномалии двупреломления (Рис. 3.27). Этот результат позволил уточнить температуру фазового перехода.

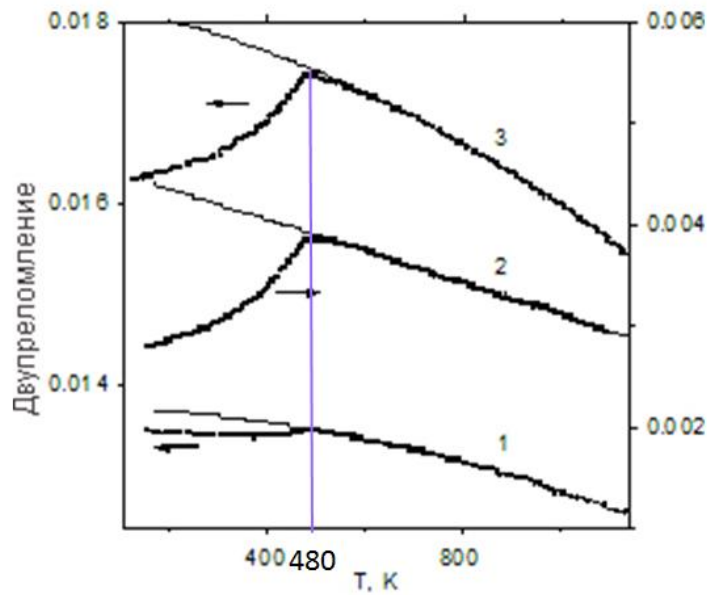


Рисунок 3.28. Зависимость двуупреломления кристалла SrMgF_4 от температуры: (1) - Δn_1 , (2) - Δn_2 , (3) - Δn_3 .

Пироэлектрическая люминесценция проявляется в виде спонтанного свечения при изменении температуры кристалла, который является пироэлектриком, соответственно ее наличие свидетельствует о полярности кристаллической структуры. Свечение является результатом электрического пробоя на поверхности или в объеме кристаллов в электрических пирополях, где напряженность составляет десятки кВ. Этот эффект ранее наблюдался в таких типичных нелинейных кристаллах, как LiIO_3 , BBO , LBO , Ag_3AsS_3 (прустит), LiNbO_3 (ниобат лития), LiGaS_2 , КТР и многих других [91]. Кристаллы SrMgF_4 при изменении температуры (охлаждении или нагревании) со скоростью около 20 град/мин в диапазоне температур 80 - 440 К проявляют спонтанное свечение в виде коротких вспышек (Рис. 3.29). Это свечение интерпретируется как пироэлектрическая люминесценция. Наличие пиролюминесценции в кристаллах SrMgF_4 при температуре ниже 440 К косвенно указывает на отсутствие центра симметрии в этом диапазоне. Эти данные согласуются с результатами поляризационно-оптических и рентгеноструктурных исследований о структуре и фазовом переходе около 480 К. При более высоких температурах эффект пироэлектрической люминесценции исчезает (Рис. 3.29), хотя согласно данным рентгеноструктурного анализа высокотемпературная фаза также имеет полярную структуру. Это объясняется более низким пироэлектрическим коэффициентом высокотемпературной фазы.

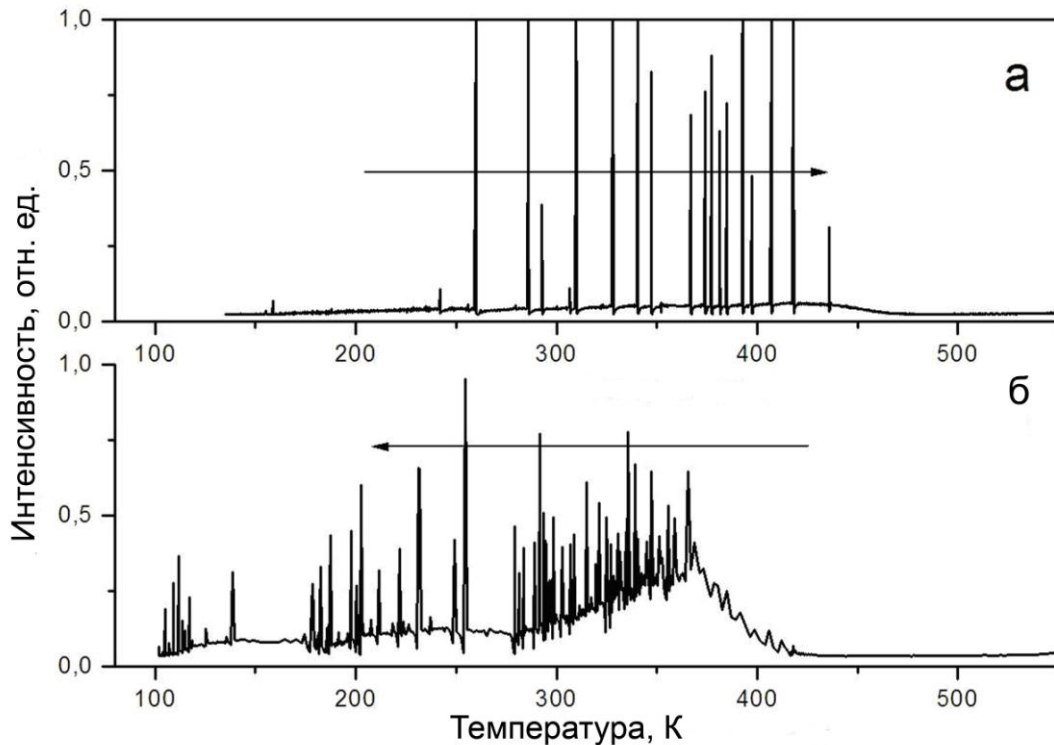


Рисунок 3.29. Пиролоуминесценция кристаллов SrMgF_4 .

Таким образом, наличие фазового перехода и его температура (207°C) были подтверждены несколькими методами. Обе фазы SrMgF_4 являются полярными, имеет место не сегнетоэлектрический, а сегнетоэластический фазовый переход. Сегнетоэластические кристаллы близки по структурным свойствам к сегнетоэлектрикам. Так же, как и для сегнетоэлектриков, для сегнетоэластиков характерен фазовый переход при понижении температуры из более симметричной параэлектрической фазы в сегнетоэластическую. При этом возникает спонтанно деформированное состояние, то есть ниже температуры Кюри сегнетоэластик разбивается на домены, в которых спонтанная деформация имеет различное направление. Подобно тому, как в сегнетоэлектриках электрическое поле переориентирует сегнетоэлектрические домены, деформация в сегнетоэластике может быть переориентирована внешними механическими воздействиями. Для некоторых кристаллов при сегнетоэластическом фазовом переходе возникает спонтанная поляризация. Такие кристаллы представляют собой и сегнетоэластик, и сегнетоэлектрик одновременно, а фазовый переход в таком случае называют несобственным сегнетоэластическим. Признаком такого фазового перехода является кратное изменение объема элементарной ячейки, что имеет место в случае SrMgF_4 .

В совокупности результаты рентгеноструктурного анализа, поляризационно-оптических исследований и измерения пиролоуминесценции указывают на то, что кристаллы SrMgF_4 претерпевают обратимый несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода.

Чтобы оценить возможность применения кристаллов SrMgF_4 в качестве оптического материала для ВУФ-УФ диапазона, необходимо было определить их диапазон прозрачности. Для этого были сняты спектры пропускания для образцов различной толщины. Результаты представлены на Рис. 3.30. Кривые 1 и 3 соответствуют спектрам пластинок толщиной 1.2 мм, кривая 2 получена для пластинки толщиной 0.5 мм. Было установлено, что кристаллы SrMgF_4 имеют широкий диапазон прозрачности вплоть до 11.8 мкм. Фундаментальный край поглощения находится на 122 нм (10.15 эВ). Для ближайшего аналога – кристалла BaMgF_4 эта величина составляет 125 нм. Такой коротковолновый край поглощения позволяет рассматривать кристаллы SrMgF_4 в качестве перспективного материала для преобразования когерентного излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

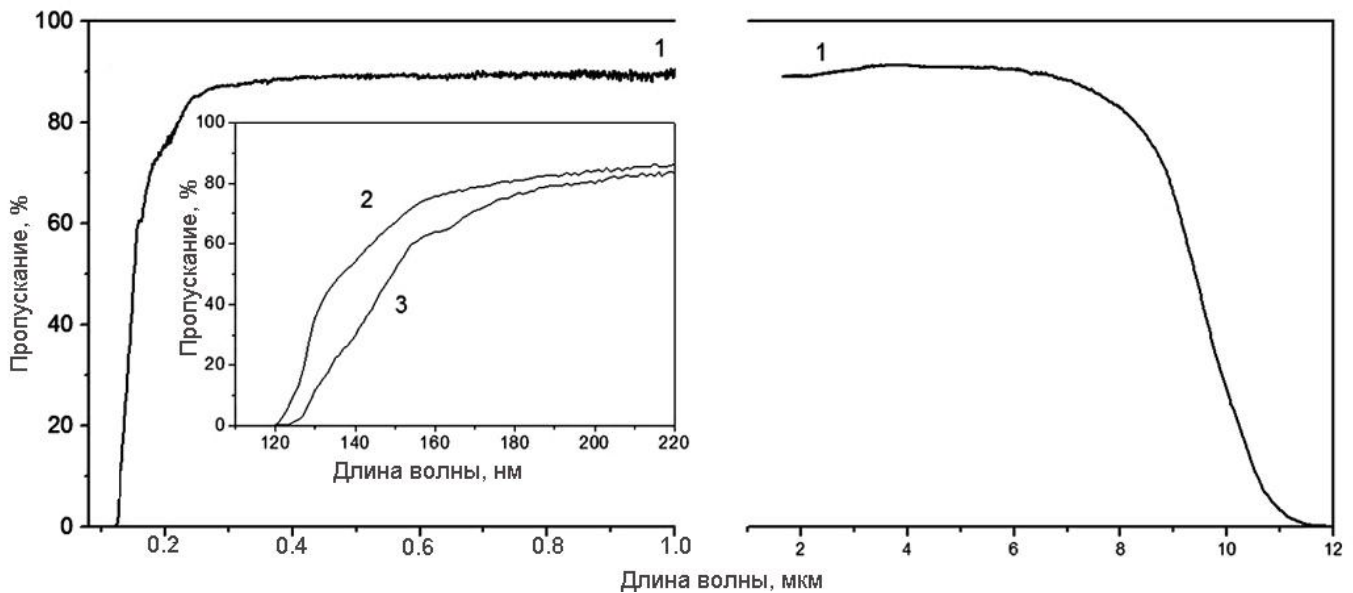


Рисунок 3.30. Спектры пропускания для кристаллов SrMgF_4 , полученные на пластинках различной толщины: 1.2 мм (1, 3) и 0.5 мм (2).

Исследования люминесценции при различных энергиях возбуждения показали, что кристаллы SrMgF_4 демонстрируют интенсивное излучение в широкой области спектра (*от красной до ультрафиолетовой*). Люминесценция (при энергии возбуждения 10.6, 10.8 и 3.8 эВ) эффективно возбуждается в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения (Рис.3.31, а). Это указывает на возможность эффективного использования данных кристаллов в коротковолновом диапазоне. На спектрах фотолюминесценции в области 10-11.5 и 11.8 эВ (Рис.3.31, б) наблюдаются интенсивные узкие пики. Такие спектры типичны для экситонных возбуждений в широкозонных полупроводниках, таких как BaMgF_4 , SrF_2 , MgF_2 . Как было сказано в п. 3.1.2., присутствие экситонов в структуре характерно для кристаллов высокого качества. Пики, наблюдаемые на спектрах фотолюминесценции в области 2.6–3.3 и 3.3–4.2 эВ,

соответствуют оптическим переходам в неопределенных дефектах кристаллической решетки. Это могут быть нарушения структуры SrMgF_4 или же дефекты, возникающие вследствие наличия примесей.

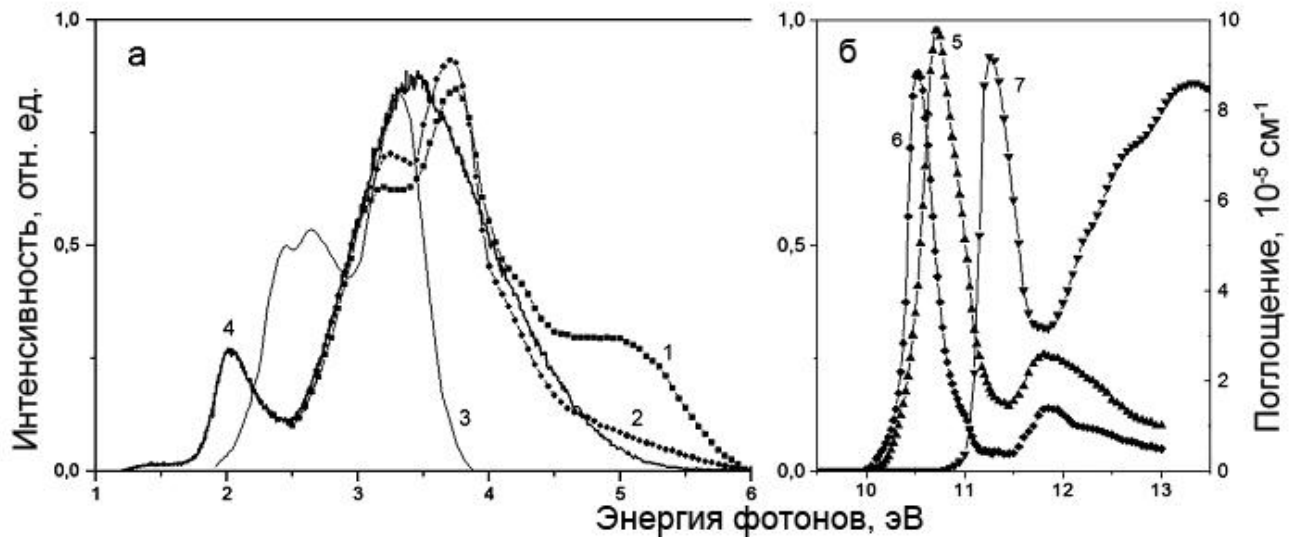


Рисунок 3.31. Люминесценция кристаллов SrMgF_4 : кривые 1 – 3, 5 – 7 соответствуют спектрам фотолюминесценции при энергии возбуждения 10.6 (1), 10.8 (2) и 3.8 (3) эВ, кривая 4 – спектру рентгенолюминесценции.

Поскольку в результате поляризационно-оптических исследований и исследований люминесценции было установлено влияние на свойства кристаллов SrMgF_4 посторонних примесей и включений, важной задачей было определить их природу, состав, происхождение, для того чтобы в дальнейшем подобрать методику постростовой обработки кристаллов.

Исследования под микроскопом показали, что в выращенных неотожженных монокристаллах SrMgF_4 присутствуют включения нескольких типов. Прежде всего, это флюидные включения. Они имеют неправильную округлую, иногда вытянутую форму и хаотично распределены по объему образцов (Рис. 3.32).

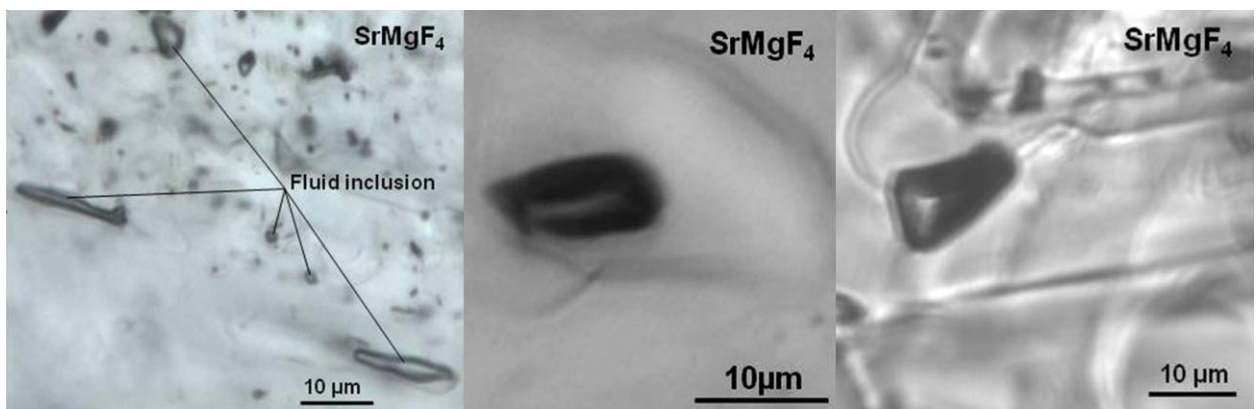


Рисунок 3.32. Флюидные включения в кристаллах SrMgF_4 .

Методом КР спектроскопии определяли состав флюидных включений. На Рис. 3.33, а представлены КР спектры кристалла SrMgF_4 . КР спектры двух флюидных включений приведены на Рис. 3.33, б и Рис.3.34. В целом результаты для разных включений схожи между собой. Так, на КР спектре одного из них (Рис. 3.33, б) присутствуют ярко выраженные полосы, соответствующие значениям волнового числа 1340 и 1592 см^{-1} . По соотношению между этими полосами можно сделать вывод о том, что данное включение содержит аморфный углерод. Подобные полосы есть и на КР спектре другого включения (Рис. 3.34, б), однако они имеют меньшую интенсивность. Имеются и другие полосы, имеющие схожую интенсивность (779 , 2680 , 2920 см^{-1} на Рис. 3.33, б и 779 , 2690 , 2920 см^{-1} на Рис. 3.34). По результатам КР спектроскопии было установлено, что оба включения имеют углеводородный состав. Помимо этого на представленных КР спектрах обоих включений присутствуют полосы, характерные для вмещающего кристалла. На Рис.3.34, а присутствуют полосы со значениями волновых чисел 223 , 278 , 419 , наблюдаемые также в КР спектре SrMgF_4 , но отличающиеся от них по интенсивности.

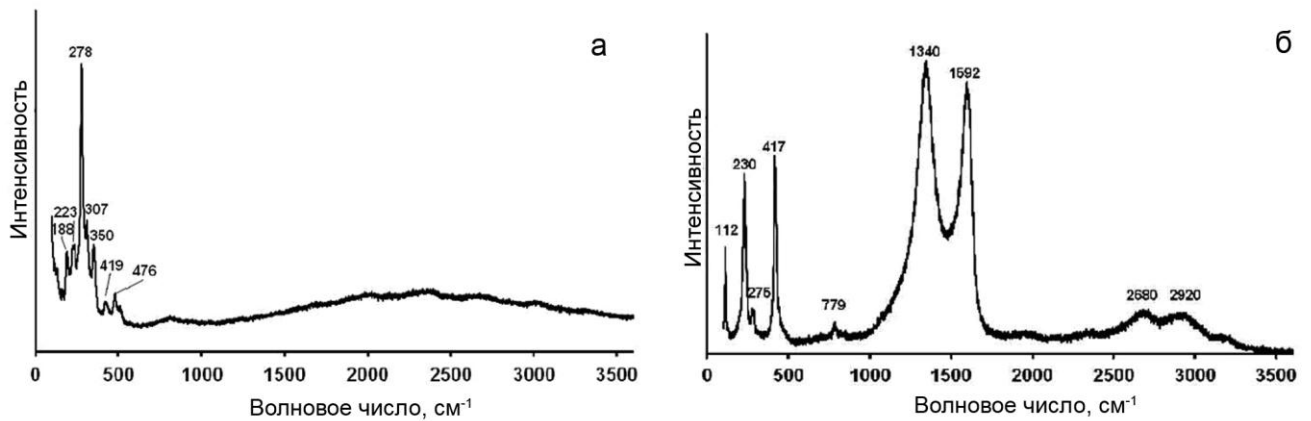


Рисунок 3.33. КР спектр включений в кристалле SrMgF_4 .

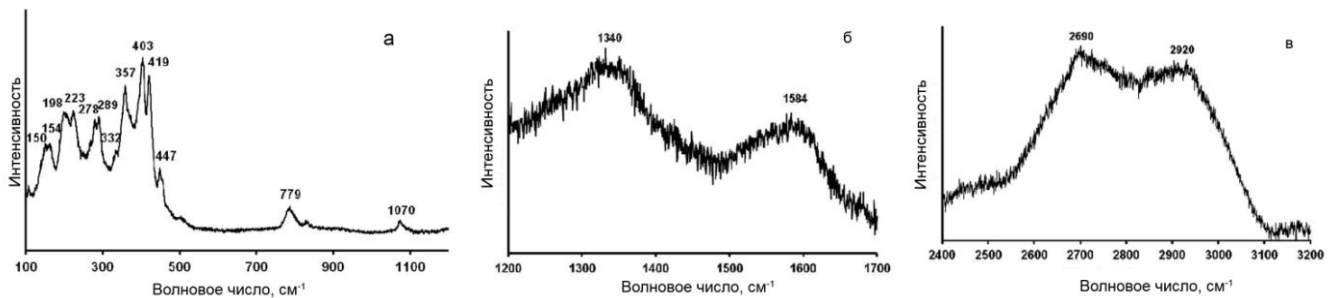


Рисунок 3.34. КР спектр включений в кристалле SrMgF_4 .

Помимо флюидных включений в полученных кристаллах присутствуют твердофазные включения двух видов (Рис. 3.35). Одни из них представляют собой прозрачные бесцветные образования неправильной формы. Эти включения имеют подобие огранки, но их границы нечеткие. В матрице вмещающего кристалла они образуют дендриты, на микрофотографиях (Рис. 3.35) видны ствол и ответвления. Методом КР спектроскопии было установлено, что по составу они идентичны вмещающему кристаллу. Основываясь на перечисленных фактах, можно заключить, что эти включения являются дендритными кристаллами SrMgF_4 . Их присутствие в исследуемых образцах указывает на то, что в процессе кристаллизации имело место отклонение от состояния равновесия.

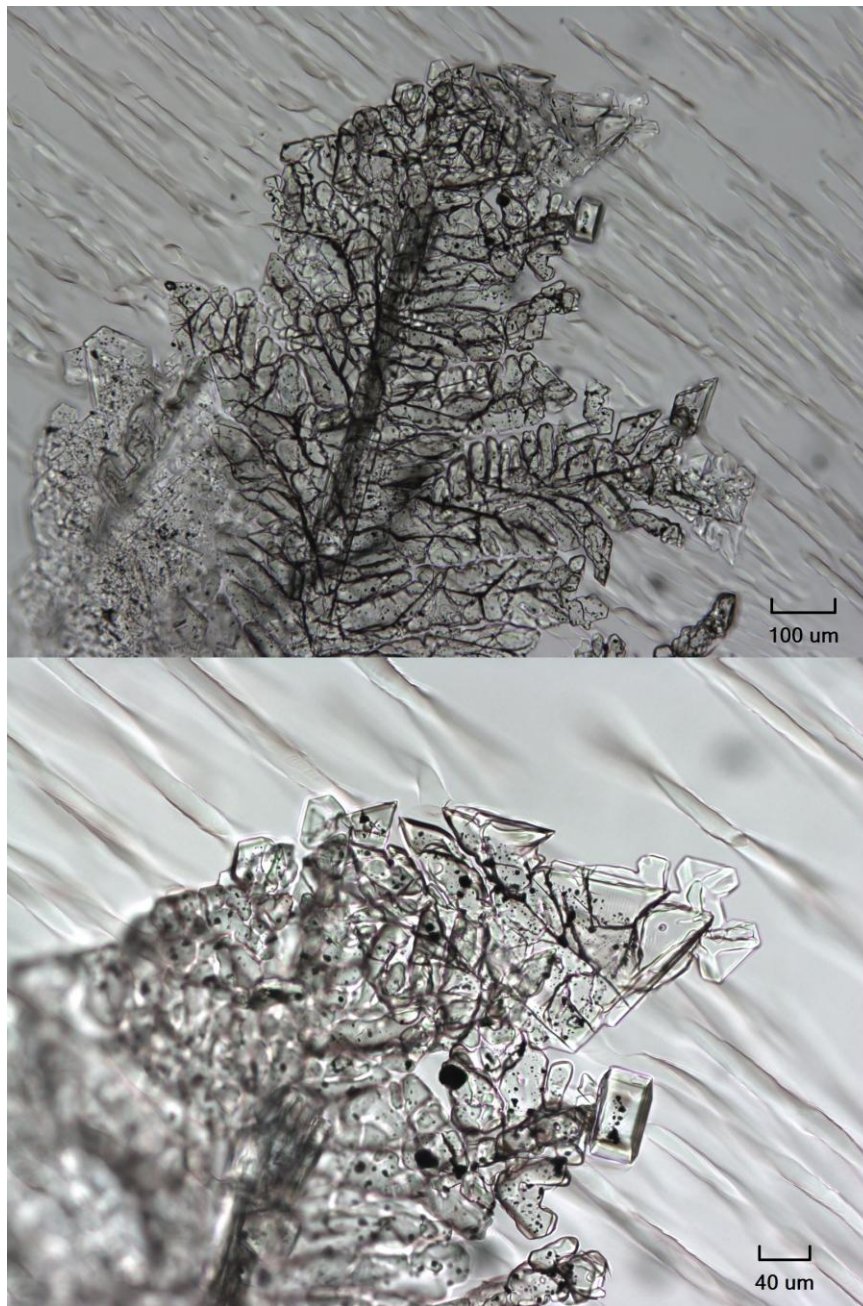


Рис. 3.35. Дендриты в кристаллах SrMgF_4 .

Твердофазные включения второго вида представляют собой образования черного цвета углеводородного состава. Они имеют округлую форму и значительно различаются по размеру. Эти включения многочисленны и в основном сосредоточены вокруг вышеописанных дендритов SrMgF₄ в матрице вмещающего кристалла или же находятся непосредственно внутри этих включений.

Исследования образцов SrMgF₄ методом газовой хромато-масс-спектрометрии позволили определить состав примесей в кристаллах. Основные результаты приведены в Таблице 3.4. Всего было зафиксировано присутствие 121 соединения. Содержание большинства из них не превышает нескольких десятых процента нормализованной площади (A), а общая концентрация составляет не более 10⁻¹² ат.%. Такое количество примесей говорит о высокой чистоте исследуемых кристаллов.

Таблица 3.4. Результаты газовой хромато-масс-спектрометрии газовой фазы, извлеченной при ударном разрушении образца SrMgF₄

Брутто-формула	Название	¹ CAS	² MW	SrMgF ₄	
				³ RT, мин	⁴ A, %
Алифатические углеводороды					
<i>Парафины</i>					
C ₆ H ₁₄	н-Гексан	110-54-3	86	11.916	0.003
C ₇ H ₁₆	н-Гептан	142-82-5	100	16.181	0.340
C ₈ H ₁₆	3-Метилгептан	1632-16-2	112	19.647	0.294
C ₈ H ₁₈	н-Октан	111-65-9	114	20.354	0.267
C ₉ H ₂₀	н-Нонан	111-84-2	128	24.272	0.187
C ₁₀ H ₂₂	н-Декаан	124-18-5	142	28.168	0.672
C ₁₁ H ₂₄	н-Ундекан	1120-21-4	156	31.216	0.401
C ₁₂ H ₂₆	н-Додекан	112-40-3	170	34.350	1.059
C ₁₃ H ₂₈	н-Тридекан	629-50-5	184	38.444	0.067
C ₁₄ H ₃₀	н-Тетрадекан	629-59-4	198	44.789	0.473
C ₁₅ H ₃₂	н-Пентадекан	629-62-9	212	54.529	0.103
C ₁₆ H ₃₄	н-Гексадекан	544-76-3	226	71.056	0.542
C ₁₇ H ₃₆	н-Гептадекан	629-78-7	240	95.280	0.824
<i>Олефины</i>					
C ₇ H ₁₄	(E)-5-Метил-2-гексен	7385-82-2	98	15.787	0.457
C ₇ H ₁₂	5-Метил-1,2-гексадиен	13865-36-6	96	17.980	0.176
C ₈ H ₁₆	(Z)-3-Октен	14850-22-7	112	19.717	0.367
C ₈ H ₁₆	(E)-3-Октен	14919-01-8	112	20.029	0.615
C ₉ H ₁₈	1-Нонен	124-11-8	126	23.946	0.320
C ₁₀ H ₂₀	1-Децен	872-05-9	140	27.597	0.287
C ₁₁ H ₂₂	1-Ундецен	821-95-4	154	30.965	0.286
C ₁₁ H ₂₂	(E)-3-Ундецен	1002-68-2	154	31.433	0.451

C ₁₂ H ₂₄	(Z)-3-Додецен	7239-23-8	168	34.117	1.818
C ₁₃ H ₂₆	1-Тридецен	2437-56-1	182	38.168	0.402
C ₁₄ H ₂₈	1-Тетрадецен	1120-36-1	196	44.343	0.357
C ₁₅ H ₃₀	1-Пентадецен	13360-61-7	210	54.045	0.634
C ₁₆ H ₃₂	1-Гексадецен	629-73-2	224	69.817	0.533
Циклические углеводороды					
<i>Арены</i>					
C ₆ H ₆	Бензол	71-43-2	78	12.124	0.323
C ₇ H ₈	Толуол	108-88-3	92	16.926	0.413
C ₈ H ₁₀	Этилбензол	100-41-4	106	21.000	0.164
C ₈ H ₁₀	1,4-Диметилбензол (=п-ксилол)	106-42-3	106	21.282	0.167
C ₈ H ₈	Стирол	100-42-5	104	21.872	0.153
C ₉ H ₁₂	Пропилбензол	103-65-1	120	24.877	0.337
C ₁₀ H ₁₄	(2-Метилпропил)- бензол	538-93-2	134	28.680	0.516
C ₁₀ H ₁₄	1,2-Диэтилбензол	135-01-3	134	29.058	0.025
C ₁₁ H ₁₆	Пентилбензол	538-68-1	148	32.094	0.939
C ₁₂ H ₁₈	Гексилбензол	1077-16-3	162	35.569	1.167
C ₁₃ H ₂₀	Гептилбензол	1078-71-3	176	40.533	0.235
C ₁₄ H ₂₂	Октилбензол	2189-60-8	190	48.347	1.450
Кислородсодержащие углеводороды					
<i>Спирты</i>					
C ₆ H ₆ O	Фенол	108-95-2	94	24.543	0.285
C ₈ H ₁₈ O	2-Этил-1-гексанол	104-76-7	130	27.807	1.739
C ₈ H ₁₈ O	1-Октанол	111-87-5	130	28.909	0.135
C ₉ H ₂₀ O	1-Нонанол	143-08-8	144	32.279	0.399
<i>Эфиры</i>					
C ₅ H ₈ O	Дигидропиран	25512-65-6	84	16.316	0.098
C ₅ H ₈ O	3,4-Дигидропиран	110-87-2	84	16.609	0.179
C ₄ H ₄ O ₂	2(5H)-Фуранон	497-23-4	84	19.437	0.754
C ₅ H ₈ O ₂	Тетрагидро-2H-пиран- 2-он	542-28-9	100	25.809	0.329
C ₇ H ₁₂ O ₂	Тетрагидро-3,6- диметил-2H-пиран-2- он	3720-22-7	128	29.553	0.378
C ₈ H ₁₄ O ₂	5-Бутилдигидро- 2(3H)-фуранон	104-50-7	142	34.224	0.279
C ₁₀ H ₁₈ O ₂	5-Гексилдигидро- 2(3H)-фуранон	706-14-9	170	45.111	0.173
C ₁₂ H ₂₂ O ₂	γ-Додекалактон	2305-05-7	198	72.640	0.683
C ₁₄ H ₁₈ O ₄	Дипропилфталат	131-16-8	250	62.305	0.038
C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Дибутилфталат	84-74-2	278	81.599	0.003
C ₁₈ H ₂₆ O ₄	Дипентилфталат	131-18-0	306	123.626	0.157
<i>Альдегиды</i>					
C ₅ H ₁₀ O	n-Пентаналь	110-62-3	86	14.160	1.279

$C_5H_4O_2$	Фурфурол	98-01-1	96	17.680	0.540
$C_6H_{12}O$	н-Гексаналь	66-25-1	100	18.771	1.057
$C_7H_{14}O$	н-Гептаналь	111-71-7	114	22.986	1.167
C_7H_6O	Бензальдегид	100-52-7	106	23.660	0.376
$C_8H_{16}O$	2-Этилгексаналь	123-05-7	128	25.524	0.386
$C_8H_{16}O$	н-Октаналь	124-13-0	128	26.849	1.313
C_7H_5FO	о-Фторбензальдегид	446-52-6	124	26.980	0.536
$C_9H_{18}O$	н-Нонаналь	124-19-6	142	30.388	1.964
$C_6H_6O_3$	5-Гидроксиметилфурфурол	67-47-0	126	31.811	0.487
$C_{10}H_{20}O$	н-Деканаль	112-31-2	156	33.653	3.288
$C_{11}H_{22}O$	н-Ундеканаль	112-44-7	170	37.618	1.302
$C_{12}H_{24}O$	н-Додеканаль	112-54-9	184	43.598	0.597
$C_{13}H_{26}O$	н-Тридеканаль	10486-19-8	198	53.065	0.653
$C_{14}H_{28}O$	н-Тетрадеканаль	124-25-4	212	68.207	2.076
$C_{15}H_{30}O$	н-Пентадеканаль	2765-11-9	226	93.132	2.211
<i>Кетоны</i>					
C_5H_6O	Циклопентенон	930-30-3	82	17.485	0.200
$C_6H_{12}O$	2-Гексанон	591-78-6	100	18.505	0.171
$C_6H_{10}O$	2-Метилциклопентанон	1120-72-5	98	21.796	0.136
$C_5H_4O_3$	Метилантарный ангидрид	x	112	22.157	1.031
$C_7H_{14}O$	2-Гептанон	110-43-0	114	22.682	0.103
$C_8H_{14}O$	6-Метил-5-гептен-2-он	110-93-0	126	25.958	0.185
$C_9H_{18}O$	2-Нонанон	821-55-6	142	30.067	0.178
$C_{10}H_{20}O$	2-Деканон	693-54-9	156	33.327	0.854
$C_8H_4O_3$	1,3-Изобензофурандион	85-44-9	148	35.02	2.783
$C_{11}H_{22}O$	2-Ундеканон	112-12-9	170	37.111	0.520
$C_{12}H_{24}O$	2-Додеканон	6175-49-1	184	42.745	0.209
$C_{13}H_{22}O$	Нерил ацетон	3879-26-3	194	47.183	0.072
$C_{13}H_{26}O$	2-Тридеканон	593-08-8	198	51.694	0.195
$C_{14}H_{28}O$	2-Тетрадеканон	2345-27-9	212	66.079	1.350
$C_{15}H_{30}O$	2-Пентадеканон	2345-28-0	226	86.169	2.295
<i>Карбоновые кислоты</i>					
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	64-19-7	60	11.066	7.191
$C_3H_6O_2$	Пропановая кислота	79-09-4	74	15.103	0.490
$C_4H_8O_2$	Бутановая кислота	107-92-6	88	18.899	1.152
$C_5H_{10}O_2$	3-Метилбутановая кислота	503-74-2	102	21.965	0.229
$C_5H_{10}O_2$	Пентановая кислота	109-52-4	102	22.889	0.343
$C_6H_{12}O_2$	Гексановая кислота	142-62-1	116	26.496	1.324

C ₇ H ₁₄ O ₂	Гептановая кислота	111-14-8	130	29.912	0.343
C ₈ H ₁₆ O ₂	2-Этилгексановая кислота	149-57-5	144	31.722	0.352
C ₈ H ₁₆ O ₂	Октановая кислота	124-07-2	144	33.012	2.177
C ₉ H ₁₈ O ₂	Нонановая кислота	112-05-0	158	36.576	1.903
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Декановая кислота	334-48-5	172	41.850	2.774
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Ундекановая кислота	112-37-8	186	50.501	0.109
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Додекановая кислота	143-07-7	200	63.508	4.602
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Тетрадекановая кислота	544-63-8	228	120.657	9.595
Гетероциклические соединения					
<i>Фураны</i>					
C ₉ H ₁₄ O	2-Пентилфуран	3777-69-3	138	26.159	0.320
C ₁₀ H ₁₆ O	2-Гексилфуран	3777-70-6	152	29.736	0.069
Азотсодержащие соединения					
N ₂	Азот	7727-37-9	28	1.574	0.501
C ₂ H ₃ N	Ацетонитрил	75-05-8	41	6.632	0.008
C ₄ H ₅ N	3-Бутеннитрил	109-75-1	67	13.936	0.160
C ₂ H ₅ NO	Ацетамид	60-35-5	59	14.600	0.671
C ₃ H ₅ NO	2-Гидрокси-пропаннитрил	78-97-7	71	16.765	0.353
C ₆ H ₇ N	2-Метилпиридин	109-06-8	93	18.264	0.180
C ₅ H ₁₁ N	3-Метилпирролидин	34375-89-8	85	19.246	0.422
C ₆ H ₁₁ N	Гексаннитрил	628-73-9	97	21.457	0.195
C ₇ H ₅ N	Бензонитрил	100-47-0	103	24.378	0.192
C ₅ H ₉ NO	4-Пиперидин	41661-47-6	99	27.982	0.220
C ₈ H ₁₅ N	Октаннитил	124-12-9	125	29.218	0.052
C ₉ H ₁₇ N	Нонаннитрил	2243-27-8	139	32.625	0.520
C ₁₀ H ₁₉ N	Деканнитрил	1975-78-6	153	36.224	0.573
Серосодержащие соединения					
CO _S	Карбонил сульфид	463-58-1	60	3.395	0.006
SO ₂	Диоксид серы	7446-09-5	64	4.629	1.159
CS ₂	Сероуглерод	75-15-0	76	7.694	0.178
C ₆ H ₁₄ S	2-Метил-1-пентантиол	1633-89-2	118	23.800	0.311
C ₅ H ₁₀ O ₂ S	1,1-Диоксид-тетрагидро-2Н-тиопиран	4988-33-4	134	25.289	0.268
C ₉ H ₂₀ S	1-Нонантиол	1455-21-6	160	34.572	0.950
Неорганические соединения					
<i>Оксиды</i>					
CO ₂	Диоксид углерода	124-38-9	44	1.765	1.642
H ₂ O	Вода	7732-18-5	18	3.589	4.892

Примечание:

¹CAS – уникальный численный идентификатор химических соединений, внесённых в реестр Chemical Abstracts Service;

²MW – номинальная масса;

³RT – время удержания аналитической колонкой индивидуального компонента газовой смеси;

⁴A – нормализованная площадь, отношение площади компонента газовой смеси к сумме площадей всех компонентов в хроматограмме по полному ионному току (TIC);

⁵не опр. – компонент не определен, или его содержание ниже предела обнаружения метода.

Большое разнообразие органических соединений вполне объяснимо: стеклографитовый тигель и присутствие CF_4 при синтезе и выращивании способствуют их образованию. Кроме того, зачастую исходные реактивы содержат органические примеси, избавиться от которых очень сложно. То же справедливо и для серы и азота, за счет которых образуются соответствующие соединения. Большая часть примесей представлена кислородсодержащими органическими соединениями. Это указывает на то, что подготовка исходных реагентов SrF_2 и MgF_2 , а именно прокаливание в течение суток в динамическом вакууме, недостаточно эффективна для избавления от кислородсодержащих примесей, адсорбированных из атмосферы. Стоит отметить, что суммарное количество обнаруженных примесей не превышает 10^{-12} ат.%. Такое содержание не может влиять на свойства кристаллов. На основании результатов поляризационно-оптических исследований была разработана методика постростового отжига кристаллов, которая позволила повысить их оптическое качество и избавиться от видимых посторонних включений. При постростовом отжиге имеет место движение дислокаций, миграция вакансий и примесей из объема к границам кристаллов. В случае SrMgF_4 в процессе отжига кристалл претерпевает фазовый переход. При этом его структура упорядочивается, в высокотемпературной фазе количество позиций ионов Sr, Mg и F значительно сокращается. Изменяется и размер полостей, в которых в структуре низкотемпературной фазы могут располагаться посторонние частицы, что также способствует их удалению. Поскольку фазовый переход обратимый, после остывания кристалл SrMgF_4 вновь имеет низкотемпературную структуру, но более совершенную, избавленную от примесей, включений и других дефектов.

Согласно результатам литературного анализа кристаллы SrMgF_4 могут являться перспективным нелинейным материалом. Чтобы оценить их эффективность, из первых принципов на основе результатов рентгеноструктурного анализа и данных об электронной структуре низкотемпературной и высокотемпературной фаз были оценены их коэффициенты нелинейности. Результаты представлены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5. Коэффициенты нелинейности низкотемпературной высокотемпературной фаз кристалла SrMgF_4

	низкотемпературная фаза	высокотемпературная фаза
ГВГ коэффициенты (пм/В)	$d_{21}=0.022$	$d_{31}= - 0.021$
	$d_{22}=0.044$	$d_{32}= - 0.009$
		$d_{33}= - 0.078$

Для низкотемпературной фазы коэффициент нелинейности $d_{22}=0.044$ пм/В, что превышает соответствующую величину для ближайшего аналога – кристалла BaMgF₄. Учитывая сегнетоэластическую природу SrMgF₄, можно прогнозировать возможность его использования в качестве нового, более эффективного нелинейного материала при реализации периодической структуры.

В качестве основных результатов проведенных исследований кристаллов SrMgF₄ можно привести следующие:

- Была отработана методика получения и постростового отжига кристаллов SrMgF₄ высокого оптического качества.

- Было установлено, что кристаллы SrMgF₄ при температуре около 480 К претерпевают несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода. Структура низкотемпературной фазы описывается симметрией P2₁, высокотемпературной - Cmc2₁.

- Определен диапазон прозрачности кристаллов SrMgF₄ составляет от 122 нм до 11.8 мкм.

- Согласно оценке из первых принципов на основе данных об электронной структуре коэффициент нелинейности для низкотемпературной фазы d_{22} равен 0.044 пм/В и превышает величину соответствующего параметра для ближайшего аналога – кристалла BaMgF₄. Поэтому кристаллы SrMgF₄ при условии реализации периодической структуры могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для преобразования излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

- ◇ Проведен анализ литературных данных по существующим минералам и искусственным кристаллам галогенидов и стронцийсодержащих соединений, выбраны потенциально перспективные сцинтилляционные ($\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}$, $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$) и нелинейно-оптические (SrMgF_4) материалы.
- ◇ Отработана методика синтеза исходных компонентов и выращивания кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$, SrMgF_4 .
- ◇ Показано, что при получении кристаллов SrI_2 , легированных неизовалентными ионами PЗЭ^{3+} , для обеспечения их оптимальной концентрации в кристалле необходимо введение содопанта – компенсатора заряда. В этом качестве может выступать ион Na^+ .
- ◇ Установлено, что введение в матрицу SrI_2 ионов PЗЭ^{3+} позволяет сократить время затухания до 20-60 нс (при 8К и 293К, соответственно) по сравнению с $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ (1200 нс при 298К).
- ◇ В системе $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ образуется двойной бромид состава SrPb_3Br_8 . Кристаллы описываются ромбической симметрией с пространственной группой Pnma . Ионы Sr^{2+} и Pb^{2+} занимают по одной неэквивалентной позиции, Br^- - две. Позиции катионов в структуре SrPb_3Br_8 отличаются от позиции Pb^{2+} в структуре PbBr_2 .
- ◇ Кристаллы SrPb_3Br_8 прозрачны от ≈ 360 нм. Ширина запрещенной зоны E_g составляет 3.20 эВ.
- ◇ Методом Стокбаргера-Бриджмена выращены кристаллы SrMgF_4 , разработана методика постростового отжига, позволяющая повысить оптическое качество материала.
- ◇ Кристаллы SrMgF_4 при температуре $\approx 480\text{K}$ претерпевают несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода. Низкотемпературная фаза описывается симметрией $\text{P}2_1$, высокотемпературная - $\text{Cmc}2_1$.
- ◇ Диапазон прозрачности выращенных кристаллов составляет 0.122 – 11.8 мкм.
- ◇ На основе данных о симметрии кристалла и электронной структуре обеих фаз были оценены коэффициенты нелинейности. Для низкотемпературной фазы эта величина превосходит аналогичный показатель ближайшего аналога BaMgF_4 . Таким образом, кристаллы SrMgF_4 при условии реализации периодической структуры являются перспективными материалами для преобразования излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

1. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* - 1976. - A32. - С. 751 - 767.
2. Годовиков, А.А. Минералогия / А.А. Годовиков. – Москва: Недра, 1983. – 647 с.
3. Хенней, Н. Химия твердого тела / Н. Хенней. – Москва: Мир, 1971. – 224 с.
4. Novotny R. W., Bremer D., Dormenev V., Doring W., Eibner T., Korzhik M., Kuske T., Missevitch O., Moritz M. PANDA Electromagnetic Calorimeter — High-Resolution Detector Based on PWO-II // *IEEE Trans. Nucl. Sc.* – 2009. - V. 57, № 3. – P. 1441-1446.
5. Меликов Ю. В. Экспериментальные методы в ядерной физике. Курс лекций. / Ю. В. Меликов. - Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1996. – 224 с.
6. Iredale P. The effect of the non-proportional response of NaI(Tl) crystals to electrons upon the resolution for γ -rays // *Nucl. Instr. Meth.* - 1963. – V. 11. - P. 336-339.
7. Moses W.W. Current Trends in Scintillator Detectors and Materials // *Nucl. Instr. Meth.* - 2002. – V. A-487. - P. 123–128.
8. van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Ejik C.W.E., Kramer K., Gudel H.U. // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - V. 79. - P. 1573-1575.
9. Пат. 3,373,279 США, Europium activated strontium iodide scintillators / R. Hofstadter; Kewanee Oil Company. - № 429,141; Заявлено 29.01.65; Опубл. 12.03.68. – 4 с.
10. Cherepy N., Payne S. A., Hawrami R., Burger A., Boatner L., Loef E. V., Shan K. Prospects for High Energy Resolution Gamma Ray Spectroscopy with Europium-Doped Strontium Iodide// *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, - 2009. - 1164 P.1164-L11-04.
11. Wilson C.M., van Loef E.V., Glodo J., Cherepy N., Hull G., Payne S., Choong W.-S., Moses W., Shah K.S. Strontium iodide scintillators for high energy resolution gamma ray spectroscopy // *Proc. of SPIE.* – 2008. – V. 7079. - P. 707917.
12. Glodo J., van Loef E.V., Cherepy N.J., Payne S.A., Wilson C.M., Shah K.S. Concentration effects in Eu doped SrI₂ // *The Tenth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications SCINT.* – 2009. – V.47. – P. 1-5.
13. Loef E.V., Wilson C.M., Cherepy N.J., Hull G., Payne S.A., Choong W.-S., Moses W.W., Shah K.S. Crystal Growth and Scintillation Properties of Strontium Iodide Scintillators // *SORMA WEST.* – 2008. – P.T-2.
14. Cherepy N.J., Hull G., Drobshoff A.D., Payne S.A., van Loef E., Wilson C.M., Shah K.S., Roy U.N., Burger A., Boatner L.A., Choong W.-S., Moses W.W. Strontium and barium iodide high light yield scintillators // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.92. – P. 083508 – 083508-3.

15. Cherepy N. J., Sturm B.W., Drury O.B., Hurst T.A., Sheets S.A., Ahle L.E., Saw C.K., Pearson M.A., Payne S.A., Burger A., Boatner L.A., Ramey J.O., van Loef E.V., Glodo J., Hawrami R., Higgins W.M., Shah K.S., Moses W.W. Performance of Europium-Doped Strontium Iodide, Transparent Ceramics and Bismuth-loaded Polymer Scintillators // Proc. of SPIE. – 2011. - V. 7449. – P. 74490F-1.
16. Tan H., Warburton W.K. Modeling scintillation light absorption and re-emission in $\text{SrI}_2(\text{Eu})$ scintillators // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A. – 2011. - V. 652. – P. 221-225.
17. Neal J.S., Boatner L.A., Ramey J.O., Wisniewski D., Kolopus J.A., Cherepy N.J., Payne S.A. The characterization of Eu^{2+} -doped mixed alkaline-earth iodide scintillator crystals // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A. – 2011. - V. 643. – P. 75-78.
18. Makhov V.N., Khaidukov N.M., Lo D., Kirm M., Zimmerer G.. Spectroscopic properties of Pr^{3+} luminescence in complex fluoride crystals // J. of Lumin. – 2003. – V.102–103. – P. 638–643.
19. Nitsch K., Hamplova V., Nikl M., Polak K., Rodova M. Lead bromide and ternary alkali lead bromide single crystals – growth and emission properties // Chem. Phys. Lett. - 1996. – V. 258. - P. 518 – 522.
20. Singh N.B., Gotlieb M., Henningsen T., Hopkins R.H., Mazelsky R., Glicksman M.E., Coriell S.R., Santoro G.J., Duval W.M.B. Growth and characterization of lead bromide crystals // J. Cryst. Growth. - 1992. – V. 123, № 1-2. - P. 221 - 226.
21. Modestova T., Sumarokova T.N. Lead bromide single crystals // Zh. Neorg. Khim. - 1958. – V. 3. - P. 1665 – 1668.
22. – Nitsch K., Rodova M. Differential thermal analysis study of lead bromide // J. Cryst. Growth - 1993. – V. 134, № 3-4. - P. 386 - 387.
23. Thermomechanical Measurements of Lead Halide Single Crystals // Phys. Stat. Sol. - 2002. – V. 234, № 2. - P. 701 – 709.
24. Mitolo D., Pinto D., Garavelli A., Bindi L., Vurro F. The role of the minor substitutions in the crystal structure of natural $\text{KPb}_2(\text{Cl},\text{Br})_5$ and $\text{TlPb}_2(\text{Cl},\text{Br})_5$ from Vulcano (Aeolian Archipelago, Italy) // Mineralogy and Petrology. – 2009. – V.96. – P. 121-128.
25. Cola M., Massarotti V., Riccardi R., Sinistri C. Binary Systems Formed by Lead Bromide with (Li, Na, K, Rb, Cs and Tl)Br: a DTA and Diffractometric Study // Z. Naturforsch. - 1971. - V. 26a. - P. 1328 - 1332.
26. Меркулов А.А., Исаенко Л.И., Пашков В.М., Мазур В.Г., Вировец А.В., Наумов Д.Ю. Изучение кристаллической структуры KPb_2Cl_5 и KPb_2Br_5 // ЖСХ. - 2005. - Т. 46, №1. - С. 106 – 110.

27. Isaenko L.I., Merkulov A.A., Melnikova S.V., Pashkov V.M., Tarasova A.Yu. Effect of $K \leftrightarrow Rb$ substitution on structure and phase transition in mixed $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ crystals // *Cryst. Growth and Des.* - 2009. - V. 9, № 5. - P. 2248 – 2251.
28. Radzhabov E., Nagirnyi V., Kirm M., Prosekina E. 5d-4f emission of Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ions in alkaline earth fluorides // *IEEE TRANS NUCL SCI.* - 2012., - V.59. - P. 2074-2078.
29. Omelkov S.I., Brik M.G., Kirm M., Pustovarov V.A., Kiisk V., Sildos I., Lange S., Lobanov S.I., Isaenko L.I. A luminescence spectroscopy and theoretical study of 4f–5d transitions of Ce^{3+} ions in $SrAlF_5$ crystals // *J. Phys. Condens. Matter.* - 2011. - V. 23, № 10. - P. 105501.
30. Omelkov S.I., Pustovarov V.A., Kirm M., Ogorodnikov I.N., Isaenko L.I. Electronic excitations and luminescence of $SrAlF_5$ crystals doped with Ce^{3+} ions // *Radiat. Meas.* - 2010. - V. 45, № 3 – 6. - P. 292 – 294.
31. Огородников И.Н., Пустоваров В.А., Омельков С.И., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Люминесцентная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов бората лития, легированных церием и европием // *Оптика и спектроскопия.* - 2007. - Т. 102, № 1. - С. 66 – 74.
32. Omelkov S.I., Kirm M., Pustovarov V.A., Isaenko L.I. Energy transfer in pure and rare-earth doped $SrAlF_5$ crystals // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* - 2010. - V. 15. - P. 012011 - 012018.
33. Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Горев М.В., Васильев А.Д., Лобанов С.И. Исследование структуры, физических свойств и фазового перехода в $SrAlF_5$ // *ФТТ.* - 2010. - Т.52, № 3. - С. 474 – 479.
34. Бондарев В.С., Васильев А.Д., Горев М.В., Мельникова С.В., Л.И. Исаенко. Новые сведения о фазовом переходе в $SrAlF_5$ // *Кристаллография.* - 2011. – Т. 56, № 1. - С. 33 – 38.
35. Бондарев В.С., Васильев А.Д., Горев М.В., Мельникова С.В., Исаенко Л.И. Новые сведения о фазовом переходе в $SrAlF_5$ // *Кристаллография.* - 2011. - Т.56, №1 - С. 79-84.
36. Potapov A.S., Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Magunov I.R. Praseodymium Luminescence in Fluorides // *Phys. Solid State.* - 2005. - V. 47, № 8. - P. 1436–1438.
37. Rodnyi P.A., Voloshinovskii A.S., Stryganyuk G.B. Luminescence characteristics of the Pr^{3+} ion in $SrAlF_5$ // *Optics and Spectroscopy.* - 2006. - V. 100, № 5. - P. 712 – 715.
38. Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Dorenbos P., van der Kolk E., van Eijk C.W.E., Vink A.P., Avanesov A.G. The observation of photon cascade emission in Pr^{3+} -doped compounds under X-ray excitation // *Optics Communications.* - 2002. - V. 204. - P. 237 – 245.
39. van der Kolk E., Dorenbos P., van Eijk C. W. E. Luminescence excitation study of the higher energy states of Pr^{3+} and Mn^{2+} in $SrAlF_5$, $CaAlF_5$, and $NaMgF_3$ // *J. Appl. Phys.* - 2004. - V. 95, № 12. - P. 7867 – 7872.

40. Photon cascade emission in $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}^{3+}$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2002. - V. 14. - P. 8889–8899.
41. Meehan J.P., Wilson E.J. Single crystal growth and characterization of SrAlF_5 and $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}^{2+}_x\text{AlF}_5$ // *J. Cryst. Growth.* - 1972. - V. 15. - P. 141 – 147.
42. Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Dorenbos P., van der Kolk E., van Eijk C.W.E., Vink A.P., Avanesov A.G. The observation of photon cascade emission in Pr^{3+} -doped compounds under X-ray excitation // *Optics Commun.* – 2002. – V. 204. – P. 237–245.
43. Shimamura K., Villora E.G., Muramatsu K., Ichinose N. Advantageous growth characteristics and properties of SrAlF_5 compared with BaMgF_4 for UV/VUV nonlinear optical applications // *J. Cryst. Growth.* - 2005. - V. 275. - P. 128.
44. Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals. A complete survey. / D.N. Nikogosyan. – New York, USA: Springer, 2005. – 427 p.
45. Villora E.G., Shimamura K., Sumiya K., Ishibashi H. Birefringent- and quasi phase-matching with BaMgF_4 for vacuum-UV/UV and mid-IR all solid-state lasers // *Opt. Express.* - 2009. - V. 17. - P. 12362 – 12378.
46. Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G. Barium borate $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ as a material for nonlinear optics // *Russ. Chem. Rev.* – 2002. – V. 71, № 8. - P. 651 – 671.
47. Chen C.T., Wu B., Jiang A., You G. A new type ultraviolet SG crystal $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // *Sci. Sinica B* – 1985. – V. 28. - P. 235 – 243.
48. Kato K. Second-harmonic generation to 2048 Å in $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1986.- V. 22. - P. 1013 – 1017.
49. Miyazaki K., Sakae H., Sato M. Efficient deep-ultraviolet generation by frequency doubling in Beta- BaB_2O_4 crystals // *Opt. Lett.* – 1986. – V. 11. - P. 797 – 799.
50. Chen C., Wu Y., Jiang A. New nonlinear optical crystal LiB_3O_5 // *JOSA B* – 1989. – V. 6. - P. 616 – 621.
51. Wu Y., Sasaki T., Nakai S. CsB_3O_5 : A new nonlinear optical crystal // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 62. - P. 2614 – 2615.
52. Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M. Progress in the growth of a $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal and its application to ultraviolet light generation // *Opt. Mater.* – 2003. – V. 23, № 1 – 2. - P. 343 – 351.
53. Mori Y., Kuroda I., Nakajima S. New nonlinear optical crystal[^] Cesium lithium borate // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67. - P. 1818 – 1820.
54. Lim E.J., Fejer M.M., Byer R.L. Second harmonic generation of green light in periodically poled planar lithium niobate waveguide // *Electron. Lett.* – 1989. - V. 25, № 3. – P. 174–175.

55. Pasiskevicius V.S., Wang S., Tellefse J.A., Laurell F., Karlsson H. Efficient Nd:YAG laser frequency doubling with periodically poled KTP // *Appl. Opt.* – 1998. - V. 37. – P. 7116.
56. Edler I.F., Terry J.A.C.. Efficient conversion into the near- and mid-infrared using a PPLN OPO // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 2000. - V. 2. – P. L19.
57. Kannan C.V., Shimamura K., Zeng H.R., Kimura H., Villora E.G.. Ferroelectric and anisotropic electrical properties of BaMgF₄ single crystal for vacuum UV devices // *J. Appl. Phys.* – 2008. - V. 104. – P. 114113.
58. García-Santizo J.V., del Rosal B., Ramírez M.O., Bausá L.E., Villora E.G., Molina P., Vasyliiev V., Shimamura K.. Optical spectroscopy of Yb³⁺ centers in BaMgF₄ ferroelectric crystal // *J. Appl. Phys.* – 2011. - V. 110. – P. 063102.
59. DiDomenico Jr. M., Eibschütz M., Guggenheim H.J., Camlibel I. Dielectric behavior of ferroelectric BaMF₄ above room temperature // *Solid State Comm.* -1969. -V. 7. - P. 1119.
60. Munoz-Santiuste J.E., Loro H., Marino R., Goldner Ph., Vasyliiev V., Villora E.G., Shimamura K., Molina P., Ramirez M.O., Bausa L.E.. Local environment of optically active Nd³⁺ ions in the ultratransparent BaMgF₄ ferroelectric crystal // *Phys. Rev. B.* – 2012. - V. 85. – P. 184110.
61. Berman H.G.J.G., Crane G.R.. Linear and nonlinear optical properties of ferroelectric BaMgF₄ and BaZnF₄ // *J. Appl. Phys.* – 1975. - V. 46. – P.4645.
62. Banks E., Nakajima S., Shone M.J. Crystal structures of EuMgF₄, SmMgF₄ and SrMgF₄ // *Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol.* – 1980. - V. 127. – P.2234.
63. Kubel F., Hagemann H., Bill H. Synthesis, crystal structures and spectroscopic investigations on samarium-doped mixed Ba_{1-δ}Sr_δMgF₄ crystals // *Mater. Res. Bull.* – 1997. - V. 32, № 3. - P. 263-269.
64. Kubel F., Pantazi M., Hagemann H. Ba_{2.2}Ca_{0.8}Mg₄F₁₄, a new “solid solution stabilized” matrix for an intense blue phosphor // *Cryst. Res. Technol.* – 2011. – V. 46, № 9. – P. 899 – 905.
65. Bingyi Q., Banks E. The binary system SrF₂-MgF₂: phase diagram and study of growth of SrMgF₄ // *Mat. Res. Bull.* - 1982. - V. 17. - P. 1185-1189.
66. Veitsch C., Kubel F., Hagemann H. Photoluminescence of nanocrystalline SrMgF₄ prepared by a solution chemical route // *Mat. Res. Bull.* - 2008. - V. 43. - P. 168 - 175.
67. Ishizawa N., Suda K, Etschmann B.E., Oya T., Kodama N. Monoclinic superstructure of SrMgF₄ with perovskite-type slabs // *Acta Cryst. C.* - 2001. - V. 57. - P. 784 – 786.
68. Abrahams S.C. Structurally ferroelectric SrMgF₄ // *Acta Cryst. B.* - 2002. - V. 58. -P. 34 – 37.
69. Hagemann H., Kubel F., Bill H., Gingl F. ⁵D₀→⁷F₀ transitions of Sm²⁺ in SrMgF₄:Sm²⁺ // *J. Alloys Compd.* - 2004. - V. 374. - P. 194 – 196.

70. Yamaga M., Hayashi E., Kodama N., Itoh K., Yabashi S., Masui Y., Ono S., Sarukura N., Han T. P. J., Gallagher H. G. Vacuum ultraviolet spectroscopy of Ce³⁺-doped SrMgF₄ with superlattice structure // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2006. - V. 18. - P. 6033 – 6044.
71. Wu Y., Shi C. Observation of Eu²⁺ and Tb⁴⁺ in SrMgF₄: Eu⁸⁺, Tb⁸⁺ // *Solid State Comm.* - 1995. - V. 95. - P. 319 – 322.
72. Wu Y., Shi C. Electron transfer between Eu and Tb in complex fluorides // *J. Alloys Compd.* - 1995. - V. 224. - P. 177.
73. Мочалов И.В. Выращивание оптических кристаллов / И.В. Мочалов. – Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО, 2012. - 80 с.
74. Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примеси при направленной кристаллизации / А.Н. Киргинцев. – Новосибирск: «Наука», 1977. – 256 с.
75. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю.К. Егоров-Тисменко. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.
76. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов / К.-Т. Вильке. – Л.: «Недра», 1977. – 600 с.
77. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов / С.С. Горелик. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.
78. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П. Физика активных диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 480 с.
79. Коржик М.В., Федоров А.А. Сцинтилляционные кристаллы на основе редкоземельных алюминиевых перовскитов. Фундаментальные и прикладные физические исследования / М.В. Коржик, А.А. Федоров; Под ред. проф. В.Г. Барышевского. - Мн.: БГУ, 2001. - С. 396 – 422.
80. Buzagh-Gere E., Sztatisz J., Gal S. Investigation of dehydration processes. Thermal dehydration of strontium iodide hydrates // *J. of Thermal Analysis.* – 1979. – V.17. – P. 501-505.
81. Brown D. Halides of lanthanides and actinides / D. Brown. - London - New York: Wiley, 1968. - 437 p.
82. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Пятое издание, исправленное и дополненное. / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наукова думка, 1987. – 829 с.
83. Singh D.J. Near optical isotropy in noncubic SrI₂: Density functional calculations // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 201908.
84. Василевский А.М., Коноплев Г.А., Панов М.Ф. Оптико-физические методы исследований / А. М. Василевский, Г. А. Коноплев, М. Ф. Панов.- СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. - 56 с.
85. D.H. Gahane, N.S. Kokode, P.L. Muthal, S.M. Dhopte, S.V. Moharil. Luminescence of Eu²⁺ in some iodides // *Optical Materials.* – 2009. – V. 32. – P. 18-21.

86. Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths / B.G. Wybourne. - New York, USA: Interscience, 1965. - 427 p.
- 87 85. Меркулов А.А., Исаенко Л.И. Исследование вхождения Nd^{3+} в матрицу ВВО (BaB_2O_4) // Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: тезисы докладов V международной конференции, Александров, 10-14 сентября 2001 г. - Александров: ВНИИСИМС, 2001. - С. 176-177.
88. Bernath P.F. The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – V. 4. – P. 1501-1509.
89. R. Kinky, T. Avarmaa, V. Kisandy, A. Lohmus, I. Kink, I. Martinson. Luminescence of cation excitons in PbCl_2 and PbBr_2 crystals in a wide excitation VUV region // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V. 10. – P. 693–700.
90. Kashcheeva N.E., Naumov D.Y., Boldyreva E.V.. Software for calculating Dirichlet domains and examples of its application for the analysis of crystal structures of cobalt(III)nitropentaammines // Z. Kristallogr. - 1999. - V. 214. - P. 534 – 541.
91. Yelisseyev A.P., Isaenko L.I., Starikova M.K. Luminescence in lithium iodate $\alpha\text{-LiIO}_3$ / JOSA B. - 2012. - V. 29, № 6. - P. 1430-1435.