

На правах рукописи



ГОЛОШУМОВА Алина Александровна

**НОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИХ
ГАЛОГЕНИДОВ: ПОИСК, ВЫРАЩИВАНИЕ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
СВОЙСТВ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-
минералогических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук (ИГМ СО РАН).

Научный руководитель: доктор технических наук
Исаенко Людмила Ивановна

Официальные оппоненты:

Васильева Инга Григорьевна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск.

Филатов Станислав Константинович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, зав. кафедрой кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (г. Москва)

Защита состоится «28» октября 2015 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, в конференц-зале.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга 3
Факс: (383) 333-27-92, e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Автореферат разослан «7» сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: В качестве рабочих тел множества современных высокотехнологичных приборов используются кристаллы, обладающие определенными функциональными свойствами. С ростом потребностей растут и требования к ним. Поэтому существует постоянная необходимость поиска новых, более эффективных кристаллических материалов. Природные объекты подсказывают путь поиска устойчивых соединений, обладающих характеристиками, требуемыми для определенных применений. Минералы группы галогенидов обладают такими свойствами, как высокая твердость, прочность и т.д. Их устойчивость возрастает в ряду от иодидов к фторидам, что отражается в возрастающем количестве существующих минералов. При этом известно только несколько минералов, представленных бинарными соединениями иода, брома. Исследования искусственно выращенных кристаллов таких соединений позволяют объяснить их низкую распространенность: как правило, для них характерна гигроскопичность, что приводит к образованию более сложных соединений, содержащих оксидную группу в своем составе. Получение синтетических кристаллов и изучение их особенностей способствует пониманию процессов образования и превращений кристаллического вещества в природе. Получение новых кристаллов и их исследование важно и для развития фундаментальных научных представлений о различных физических свойствах твердых тел, типах структурного беспорядка, фазовых переходов различной физической природы, а также путей управления характеристиками на базе установленных закономерностей влияния состава и структуры кристаллов на их свойства. На основании проведенного анализа литературных данных по свойствам минералов и искусственно выращенных кристаллов галогенидов и стронцийсодержащих соединений в качестве объектов исследования были выбраны кристаллы Sr-содержащих иодидов, бромидов и фторидов, которые могут быть востребованными перспективными функциональными материалами:

- 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 двойного бромида в системе $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$;
- кристаллы фторида SrMgF_4 .

Цель работы и задачи: Целью работы является поиск и получение новых кристаллов стронцийсодержащих галогенидов, установление влияния их структурных особенностей на функциональные свойства. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1) на основании анализа особенностей кристаллической структуры и свойств известных минералов и искусственно выращенных

кристаллов галогенидов и стронцийсодержащих соединений определить потенциальные функциональные кристаллические материалы;

2) разработать оптимальную методику синтеза и вырастить 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 оптического качества;

3) исследовать кристаллические структуры и с применением комплекса методов для отдельных кристаллов установить наличие фазовых переходов, изучить особенности процессов легирования ионами РЗЭ;

4) определить основные спектроскопические свойства и оценить перспективность использования исследуемых кристаллов стронцийсодержащих галогенидов в качестве сцинтилляционных ($\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}$, $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$) и нелинейно-оптических (SrMgF_4) материалов.

Научная новизна и практическая значимость работы:

Разработаны методики получения и впервые выращены кристаллы двойных ($\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$) и тройных (SrPb_3Br_8 , SrMgF_4) стронцийсодержащих галогенидов. Показано, что введение в матрицу SrI_2 ионов РЗЭ³⁺ позволяет сократить время затухания до 20-60 нс относительно Eu^{2+} (1200 нс), что позволит расширить области применения данного кристалла. Впервые синтезировано соединение состава SrPb_3Br_8 , выращен кристалл, определена структура, установлен диапазон прозрачности и ширина запрещенной зоны. Впервые для кристаллов SrMgF_4 экспериментально установлено наличие фазового перехода, 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.

Фактический материал и методы исследования: В основу работы положены результаты 29 экспериментов по синтезу и 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 , проведенных автором совместно с коллегами из лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН в период с 2009 по 2015 гг., а также результаты исследований структуры и свойств полученных кристаллов. Структуру исследовали методами рентгенофазового анализа порошков и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Основные свойства выращенных кристаллов изучали методами адсорбционной/люминесцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, газовой хромато-масс-спектрометрии, оптической микроскопии, поляризационно-оптическими методами. Все

работы были выполнены на аппаратурной и приборной базе ИГМ СО РАН, ИНХ СО РАН, ИФ СО РАН, Уральского федерального университета, а также Гамбургской лаборатории синхротронного излучения (Германия).

Защищаемые положения:

Вариации состава по допанту $\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}$ позволяют управлять спектроскопическими характеристиками кристалла: 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.

В системе $\text{SrBr}_2\text{-PbBr}_2$ выращен кристалл состава 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 $\text{P2}_1 \rightarrow \text{Cmc2}_1$. Установлена связь типа кристаллической структуры фаз с шириной запрещенной зоны и коэффициентом нелинейности.

Апробация работы и публикации: По материалам диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 8 статей, 2 из которых в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Основные результаты докладывались и обсуждались на научных конференциях, включая 7 семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2010 г.; XLIX МНСК «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, Россия, 2011 г.; 50-я юбилейная МНСК «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, Россия, 2012 г.; Конференция стран СНГ по росту кристаллов, Харьков, Украина, 2012 г.; Asia-Pacific Academy of Materials topical seminar, Novosibirsk, Russia, 2012; 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland, 2013; II Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, Россия, 2013 г.; Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013», Москва, Россия, 2013 г.; Шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, Россия, 2015 г.; Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», Новосибирск, Россия, 2015 г.

Личный вклад автора: 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 $\text{SrI}_2\cdot\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrI}_2\cdot\text{Nd}^{3+}$, $\text{SrI}_2\cdot\text{Pr}^{3+}$, $\text{SrI}_2\cdot\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$, $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$, 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.

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., Елисееву А.П., Наумову Д.Ю., Шубину Ю.В., Огородникову И.Н., Мельниковой С.В., Томиленко А.А. за оказанную помощь в проведении исследований и ценные консультации, а также Борису 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 посвящена анализу литературных данных по существующим минералам и искусственно выращенным кристаллам галогенидов и стронцийсодержащих соединений, в результате которого был сделан выбор объектов исследования. 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. Кристаллы галогенидов относятся к ионным кристаллам, поэтому, как правило, характеризуются высокой устойчивостью к повреждениям, твердостью и высокими температурами плавления. Им также присущи значительная ширина запрещенной зоны и широкий диапазон прозрачности (Хенней, 1971). Очень часто для получения материалов с нужными свойствами в структуру кристаллов вводят ионы РЗЭ. С этой точки зрения содержащие стронций кристаллы галогенидов могут быть особенно перспективными ввиду близости ионных радиусов стронция и многих РЗЭ, которые используют в качестве легирующих примесей. Значение ионного радиуса Sr^{2+} в кристаллах галогенидов в зависимости от координационного числа меняется от 1.18 (КЧ=VI) до 1.44 (XII) Å (Shannon, 1976). Для Ce^{3+} , Pr^{3+} и Eu^{2+} эта величина составляет 1.01 (VI) – 1.34 (XII) Å, 0.99 (VI) – 1.179 (IX) Å и 1.17 (VI) – 1.35 (X) Å, соответственно. Поэтому, как правило, РЗЭ входят в

структуры соединений на основе стронция, занимая его позицию. Это характерно не только для искусственно выращиваемых кристаллов, но и для минералов (карбоцернаит: $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{PЗЭ}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{CO}_3$). Число существующих минералов увеличивается для каждого класса от иодидов к фторидам, что отражает их возрастающую устойчивость. Кристаллы бинарных иодидов, бромидов и хлоридов обычно имеют координационную структуру. Яркий пример – минералы с координационной структурой кубической сингонии: галит (NaCl) и сильвин (KCl) с симметрией $\text{Fm}\bar{3}m$, маршит (CuI) - $\text{F}\bar{4}3m$, бромаргирит (AgBr) - $\text{Fm}\bar{3}m$. В природе не найдено минералов бескислородных соединений галогенидов, содержащих стронций. При этом искусственно выращенные кристаллы являются эффективными функциональными материалами. Так, одно из применений кристаллов галогенидов – это создание сцинтилляторов для регистрации ионизирующего излучения. Анализ литературных данных показал, что среди существующих сцинтилляционных кристаллов на данный момент самым перспективным является $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, поскольку обладает наилучшими сцинтилляционными характеристиками (Таблица 1). Искусственно выращиваемые кристаллы Sr-содержащих галогенидов имеют высокую степень гигроскопичности и при контакте с влагой атмосферы образуют кристаллогидраты. Высокие функциональные показатели оправдывают получение данных материалов, однако для предотвращения разрушения кристаллов должно быть обеспечено отсутствие их контакта с влагой атмосферы. С этой целью на кристаллы наносят специальное покрытие или помещают в герметичные контейнеры с выходным окном. Большая величина времени затухания ограничивает применение кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$. Оптимизировать этот показатель может замена Eu^{2+} на ион PЗЭ^{3+} . Наименьшие времена затухания в матрицах галогенидов свойственны иону Pr^{3+} (Таблица 2), 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 матрицу SrI_2 вводили ион Nd^{3+} в виде иодида. Иодид неодима намного менее гигроскопичен по сравнению с иодидами других PЗЭ, процесс его синтеза менее трудоемкий, получаемое вещество имеет достаточно высокое качество. Неодим 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 (Коржик и др., 2001). Вследствие сильной гигроскопичности синтез иодидов и выращивание кристаллов является

отдельной проблемой, поэтому в работе с этим материалом было необходимо разработать методику синтеза и роста кристаллов, а также выбрать активатор - ион $\text{P3}\ddot{\text{E}}^{3+}$, который обеспечит оптимизацию времени затухания при сохранении прочих характеристик. При введении неизовалентной легирующей примеси нарушается электронейтральность соединения. В плотной структуре SrI_2 компенсация избыточного заряда может осуществляться за счет образования вакансий, что отрицательно влияет на функциональные свойства кристалла. Во избежание этого используют содопант, который выступает в качестве компенсатора заряда и позволяет исключить образование некоторых дефектов, а также обеспечивает более высокий коэффициент вхождения неизовалентной примеси в структуру. Однако, его присутствие не всегда обязательно: в кристаллах $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}^{3+}$ ион $\text{P3}\ddot{\text{E}}^{3+}$ входит в четыре позиции Sr^{2+} , при этом достигается внутренняя компенсация неизовалентного замещения и наблюдается интенсивная люминесценция (Rodnyi et al, 2002). Для оценки влияния содопанта при легировании иодида стронция $\text{P3}\ddot{\text{E}}^{3+}$ одной из задач стало выращивание кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ и исследование их люминесцентных свойств.

Ввиду гигроскопичности иодидов целесообразным представляется рассмотрение кристаллов бромидов. Поиск эффективного сцинтилляционного материала для регистрации гамма-излучения должен осуществляться в направлении увеличения плотности структуры. В природе существуют минералы, представленные 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 ($\text{TiPb}_2(\text{Cl}, \text{Br})_5$) (Mitolo et al, 2009). Искусственно выращиваемыми аналогами являются кристаллы KPb_2Br_5 (КРВ) и RbPb_2Br_5 (РРВ). Плотность КРВ и РРВ составляет 5.62 и 5.83 г/см³, соответственно. Исследования составов из области твердых растворов $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ показали, что при низком содержании Rb кристаллы имеют моноклинную структуру ($\text{P2}_1/\text{c}$), что не благоприятно для сцинтилляционных кристаллов. При повышении содержания Rb структура изменяется на тетрагональную с симметрией mmm, но при этом коэффициент вхождения $\text{P3}\ddot{\text{E}}$ резко понижается (Isaenko et al, 2009). Одним из требований к эффективному сцинтилляционному кристаллу является возможность введения в структуру редкоземельных ионов. Для этого структура КРВ и РРВ должна быть оптимизирована. Так как в структурах кристаллов галогенидов Sr замещается ионами $\text{P3}\ddot{\text{E}}$, в качестве одного из объектов исследования было выбрано соединение $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$. Система $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ совершенно не исследована, поэтому была поставлена задача получить тройные соединения – стронцийсодержащие аналоги КРВ/РРВ, определить их структуру и исследовать свойства.

Фториды являются самыми устойчивыми из галогенидов, и количество минералов этого класса самое большое. Структуры кристаллов фторидов могут быть координационными типа рутила (селлаит - MgF_2) до каркасных типа перовскита (нейборит - $NaMgF_6$) (Годовиков, 1983). 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 содержит пустые узлы анионной упаковки. 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 заданного строения. С другой стороны, фазовые переходы из centrosимметричных в неcentrosимметричные фазы позволяют получать новое свойство: периодические структуры, характеризующиеся высокими нелинейными характеристиками. При поиске перспективных нелинейно-оптических кристаллов целесообразно рассматривать именно 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 (Lim et al, 1989). Для осуществления этого эффекта кристаллы должны быть сегнетоэлектриками. В настоящее время кристаллы $BaMgF_4$ являются фактически единственным сегнетоэлектрическим материалом, на котором получают периодическую структуру для преобразования излучения в коротковолновом диапазоне. Кристаллы $BaMgF_4$ относятся к семейству $A^{2+}MgF_4$ ($A = Ba, Sr, Ca$ и др). Эти кристаллы получают только искусственным путем. По мере уменьшения радиуса катиона A от Ba к Ca изменяется стабильность соединения. Это наблюдается при исследовании кристаллов смешанного состава $Ba_xSr_{1-x}MgF_4$: по мере увеличения количества стронция в структуре длины связей $A-F$ сокращаются, вследствие чего координационные полиэдры катионов искажаются, структура становится менее стабильной (Kubel et al, 1997). Ион кальция меньше иона стронция, и его введение в состав приводит к образованию

соединения переменного состава $Ba_2Ba_xCa_{1-x}Mg_4F_{14}$ с более сложной структурой (Kubel et al, 2011). Выбор оптимального состава позволит получить нецентросимметричный нелинейный кристалл, прозрачный в коротковолновой области. В качестве объекта изучения для данной работы были выбраны кристаллы $SrMgF_4$. Теоретические расчеты показали, что они с большой вероятностью могут являться сегнетоэлектриками (Abrahams, 2002). На данный момент основные задачи в исследовании этого материала заключаются в изучении их кристаллической структуры, спектроскопических свойств, а также исследовании на предмет наличия фазовых переходов и сегнетоэлектрической природы.

Оптимальным методом выращивания кристаллов галогенидов 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 (введение фтор-агента) при выращивании кристаллов $SrMgF_4$, позволяющих сохранять стехиометрию. Данный метод дает возможность ограничить потери летучего компонента благодаря закрытой системе и возможности создания равновесной газовой атмосферы над расплавом. Кристаллы иодидов и бромидов характеризуются наличием плоскости спайности, поэтому для выращивания объемных кристаллов необходимо подбирать режим охлаждения во избежание растрескивания кристаллов. Эти особенности учитывались при проведении экспериментов по выращиванию исследуемых кристаллов.

В **Главе 2** описаны процессы синтеза и выращивания кристаллов $SrI_2:Nd^{3+}$, $SrI_2:Pr^{3+}$, $SrI_2:Pr^{3+}/Na^+$, $Sr_xPb_yBr_{2(x+y)}$, $SrMgF_4$, а также методики и условия исследования свойств полученных кристаллов. Их структуру и основные свойства исследовали методами, которые также широко применяют при изучении минералов. Иодиды и бромиды получены путем растворения соответствующих солей в кислотах HI и HBr и упаривания растворов. Все полученные вещества подвергались сушке и очистке нагреванием в динамическом вакууме. $SrMgF_4$ синтезировали из фторидов марки ОСЧ, предварительно прокаленных в динамическом вакууме. Полученные вещества в стехиометрических соотношениях подвергали неоднократной направленной кристаллизации. При синтезе многокомпонентных соединений ($SrI_2:Pr^{3+}/Na^+$, $Sr_xPb_yBr_{2(x+y)}$) для достижения однородного распределения элементов дополнительно применялось плавление во вращающемся контейнере. Кристаллы

выращивались методом Стокбаргера-Бриджмена (вертикальный вариант). Для кристаллов SrMgF_4 была разработана методика постростового отжига с целью повышения оптического качества выращенных кристаллов. Структуру полученных кристаллов исследовали методами рентгенофазового анализа порошков (РФА) и рентгеноструктурного анализа монокристаллов (РСА) при различных условиях. Для оценки перспективности практического использования выращенных кристаллов исследовали их спектроскопические характеристики и функциональные свойства. При этом использовали методы адсорбционной/люминесцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, газовой хромато-масс-спектрометрии, оптической микроскопии, специальные оптические методы исследования фазовых переходов (поляризационно-оптические исследования с измерением угла поворота оптической индикатрисы) и др.

В **Главе 3** описаны результаты проведенных исследований, сделаны выводы о возможности практического применения полученных кристаллов стронцийсодержащих галогенидов. Для всех объектов исследования в общей сложности было проведено 29 экспериментов по выращиванию кристаллов, в результате которых были установлены оптимальные условия роста, позволяющие получать кристаллы оптического качества размером от $\varnothing 10 \times 20$ мм ($\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$) до $\varnothing 1.5 \times 15$ см (SrMgF_4). Образцы для исследований изготавливались из кристаллов, выращенных при оптимальных условиях.

3.1. Результаты исследований кристаллов $\text{SrI}_2:\text{P3Э}$. Кристаллы $\text{SrI}_2:\text{P3Э}$ имеют ромбическую структуру (пространственная группа Pbca). Координационное число для ионов стронция равно 7. В рамках работы было установлено, что в структуре кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ катионы европия замещают катионы стронция, отклоняясь от их позиции на 0.14 \AA . Из-за сильной гигроскопичности на воздухе поверхность кристаллов деградировала с образованием поликристаллического порошка, вследствие чего на рентгенограмме монокристалла присутствуют дебаевские круги (Рисунок 1). Рентгеноструктурный анализ показал, что после 24 часов на воздухе при $T=150\text{K}$ порошок представляет собой смесь кристаллогидратов $\text{SrI}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrI}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Присутствие в смеси сразу двух кристаллогидратов объясняется послойной 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. Для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ впервые были получены спектры пропускания (Рисунок 2). Поглощение в области $0.35\text{--}0.42 \text{ мкм}$ связано с внутрицентровыми $f \rightarrow d$ переходами в Eu^{2+} ; значение длинноволнового

края пропускания превышает 20 микрон. Вследствие поглощения воды во время съемки пропускание падает в области спектра до 1 мкм. Чтобы оценить перспективность полученных кристаллов как сцинтилляторов, необходимо было изучить их люминесцентные свойства. С целью определения влияния продуктов взаимодействия с атмосферой на спектры фотолюминесценции $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ было произведено несколько измерений через некоторые промежутки времени в идентичных условиях. Было установлено, что с течением времени пребывания кристалла при $T=90\text{K}$ даже в безмасляном вакууме не хуже 10^{-4} мм рт ст в спектрах фотолюминесценции растет полоса в районе 2.2 эВ (Рисунок 3), обусловленная появлением продуктов взаимодействия кристаллов с водой с образованием кристаллогидратов (Cherery et al, 2009). Достаточная интенсивность люминесцентных линий дает основание полагать, что световыход полученных легированных кристаллов достаточно высок. В результате оценки времени затухания фотолюминесценции было установлено, что при возбуждении гамма-излучением его величина составляет 1.2 микросекунды при 298К.

С целью уменьшения времени затухания изучались процессы введения в матрицу SrI_2 трехвалентных ионов РЗЭ. Кристаллы $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ рассматривались в качестве модели, позволяющей определить, в каком валентном состоянии ионы РЗЭ³⁺ встраиваются в структуру SrI_2 , требуется ли вводить дополнительный ион - компенсатор заряда. На Рисунке 4 представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, полученные при длине возбуждающей волны 330 нм при температуре 300 К. 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 (${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{11/2}$), указывая на его трехвалентное состояние. Для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ было измерено время затухания при возбуждении гамма-излучением (Cs-137). Его значение зависит от температуры и меняется от 20 нс (при 8 К) до 60 нс (при 293 К) (Рисунок 5). Это существенно ниже аналогичного показателя для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ (1200 нс при 298 К). Таким образом, на модели $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ было показано, что легирование матрицы иодида стронция РЗЭ³⁺ 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. Для выращенных кристаллов получали спектры фотолюминесценции при длине возбуждающей волны 365 нм, $T=300$ К. Чтобы оценить коэффициент вхождения в матрицу SrI_2 легирующих ионов, для $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ вырезали по два образца:

из цилиндрической и конической части кристаллических слитков. На Рисунке 6 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 . Помимо этого заметны небольшие пики (около 490, 540, 600, 625, 650 нм), указывающие на присутствие в структуре ионов Pr^{3+} (Wybourne, 1965). «Гало» на спектрах в области 500-700 нм объясняется деградацией вещества на воздухе во время подготовки образцов и съемки вследствие сильной гигроскопичности SrI_2 . На Рисунке 7 представлены спектры фотолюминесценции для $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$. В данном случае представлен весь набор пиков, характерных для ионов Pr^{3+} (около 490, 540, 600, 625, 650, 690, 710 нм). Они присутствуют на спектрах образцов, взятых из различных участков слитка. Отличие в интенсивности люминесценции для них может объясняться высоким коэффициентом вхождения иона РЗЭ в структуру, а также гравитационным влиянием при выращивании кристаллов вертикальным методом Стокбаргера-Бриджмена. Вероятно, подобный эффект имеет место и для $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, однако это не отражено на спектрах по причине слабой интенсивности фотолюминесценции, которая обусловлена низким содержанием ионов Pr^{3+} в кристаллах без содопанта. Проведенные исследования показали, что интенсивность фотолюминесценции повышается при введении содопанта, и в случае $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}/\text{Na}^+$ ионы Pr^{3+} входят в структуру в количестве, позволяющем исследовать сцинтилляционные свойства полученного материала.

В результате исследования процессов гидратации и их влияния на свойства $\text{SrI}_2:\text{PЗЭ}$ были определены условия, при которых кристаллы могут быть охарактеризованы и использованы. Значительный коэффициент вхождения в матрицу SrI_2 неизовалентных ионов РЗЭ³⁺ был достигнут при введении содопанта Na^+ . Полученный кристалл может рассматриваться как эффективный сцинтилляционный материал с временем затухания от 20 до 60 нс при 8К и 293К, соответственно.

3.2. Свойства кристаллов $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$. В результате серии экспериментов в системе $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ были выращены кристаллы двойного бромида. Полученные кристаллические слитки характеризуются блочным строением, при этом различаются блоки двух типов: прозрачные бесцветные, преобладающие на всем протяжении слитков, и мутноватые блоки беловатого оттенка максимальным размером до 8 мм³, сосредоточенные в средней части. Фазовый состав определяли на порошках, приготовленных в сухом боксе из образцов, состоящих из блоков обоих типов. На Рисунке 8 представлены результаты РФА порошков. На рентгенограмме четко определяется фаза со структурой PbBr_2 , но положение всех пиков сильно смещено в сторону меньших

углов, что указывает на увеличение параметров элементарной ячейки. Помимо этого на рентгенограмме присутствуют два слабых пика, отвечающих фазе, неидентифицированной вследствие ее низкого содержания. РСА проводили на образцах, изготовленных из прозрачных блоков. Результаты показали, что они представляют собой кристаллы SrPb_3Br_8 ромбической симметрии (Pnma). Ионы Sr^{2+} и Pb^{2+} занимают по одной неэквивалентной позиции в структуре, ионы Br^- – две (Рисунок 9). КЧ катионов равны 9 (7+2), координационные полиэдры представляют собой одношапочные тетрагональные призмы. Аналогичное исследование проводилось для монокристалла PbBr_2 , и полученные данные сравнивались между собой (Таблица 3). Позиции обоих катионов в структуре SrPb_3Br_8 отличаются от позиции иона Pb^{2+} в структуре чистого бромида свинца: по сравнению с ней в структуре двойного бромида Sr^{2+} и Pb^{2+} смещены, вследствие чего решетка искажается. Для регистрации нового соединения результаты были направлены в ICSD. На Рисунке 8 также представлена расчетная рентгенограмма SrPb_3Br_8 , полученная из данных РСА. Все пики отвечают пикам основной фазы на рентгенограмме, полученной для порошка, то есть эта фаза отвечает SrPb_3Br_8 , представлена прозрачными блоками и составляет основную часть выращенного кристаллического слитка. Поскольку соединение оценивалось в первую очередь как сцинтилляционный материал, важно отметить его высокую плотность - 6.242 г/см^3 . Кроме того, было показано, что ионы РЗЭ в данной структуре могут входить в позиции Sr^{2+} и Pb^{2+} : ионные радиусы равны 1.33 \AA и 1.30 \AA , соответственно, и близки к ионным радиусам Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{2+} (1.20 , 1.18 и 1.30 \AA). Для образцов из блоков обоих типов, были получены спектры пропускания и поглощения. Было установлено, что кристаллы прозрачны от $\approx 360 \text{ нм}$, в более длинноволновой области спектра присутствуют полосы поглощения, обусловленные присутствием молекул H_2O и OH -группы (Bernath, 2002). Полученные результаты позволяют предположить, что неидентифицированная фаза представлена кислородосодержащим соединением стронция. По спектру поглощения была оценена ширина запрещенной зоны: $E_g = 3.20 \text{ эВ}$. Таким образом, полученный новый материал может рассматриваться в качестве потенциального сцинтиллятора для регистрации гамма-излучения.

3.3. Свойства кристаллов SrMgF_4 . В результате рентгеноструктурного анализа монокристаллов SrMgF_4 было установлено наличие низкотемпературной (НТ) и высокотемпературной (ВТ) фаз. При комнатной температуре 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 (Рисунок 10: а, б). Атомы стронция располагаются между слоями. При этом для Mg , Sr и F 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. В зависимости от своего положения атомы стронция окружены 7 ($Sr1$, $Sr2$), 9 ($Sr3$, $Sr5$) или 10 ($Sr4$, $Sr6$) атомами фтора. Изменения структуры были зафиксированы при нагревании кристалла до $T \approx 450K$. 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 $523K$ кристалл $SrMgF_4$ описывается ромбической симметрией $Cmc2_1$ 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) (Рисунок 10: в, г). 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. 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 с компонентами, отличающимися положениями погасания на небольшой угол $2\varphi \approx 1-1.5^\circ$. Правильная структура образуется после продолжительного отжига при температуре около $600K$. В процессе нагревания малый угол разориентации 2φ постепенно уменьшается и двойники различимы лишь до температуры около $450K$. Выше этой температуры погасание пластинки становится ровным. В двух других срезах во всём исследованном интервале температур погасание остаётся чётким, двойников нет. Для кристаллов $SrMgF_4$ были проведены измерения температурных зависимостей двупреломления $\Delta n_1(T)$, $\Delta n_2(T)$ и $\Delta n_3(T)$. Результаты представлены на Рисунке 11. В процессе изменения температуры выявлено аномальное поведение этих оптических характеристик. Вблизи $480K$ на всех трёх зависимостях $\Delta n_i(T)$

наблюдаются ярко выраженные аномалии двупреломления (Рисунок 11). Этот результат позволил уточнить температуру фазового перехода. В результате проведенных исследований было установлено, что кристаллы SrMgF_4 при температуре около 480 К претерпевают несобственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода. Структура низкотемпературной фазы описывается симметрией $P2_1$, высокотемпературной - $\text{Cmc}2_1$. Для кристаллов SrMgF_4 были получены спектры пропускания (Рисунок 12). Установлено, что диапазон прозрачности SrMgF_4 составляет от 122 нм до 11.8 мкм. Согласно оценке из первых принципов на основе данных рентгеноструктурного анализа и электронной структуры были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны (6.64 эВ для НТ и 6.74 эВ для ВТ) и коэффициенты нелинейности для каждой фазы ($d_{22}=0.044$ пм/В и $d_{33}=-0.078$ пм/В для НТ и ВТ фаз, соответственно). Коэффициент нелинейности для низкотемпературной фазы превышает величину соответствующего параметра для ближайшего аналога – кристалла BaMgF_4 . Методом газовой хромато-масс-спектрометрии кристаллы были исследованы на предмет наличия примесей. Установлено, что примеси в основном имеют углеводородный состав, их содержание очень низкое и не может оказывать влияние на свойства кристаллов. Таким образом, было показано, что кристаллы SrMgF_4 при условии реализации периодической структуры могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для преобразования излучения в ВУФ-УФ диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы:

- Проведен анализ литературных данных по существующим минералам и искусственным кристаллам галогенидов и стронцийсодержащих соединений, выбраны потенциально перспективные скнтилляционные ($\text{SrI}_2:\text{P3Э}$, $\text{Sr}_x\text{Pb}_y\text{Br}_{2(x+y)}$) и нелинейно-оптические (SrMgF_4) материалы.
- Оработана 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 P3Э^{3+} , для увеличения коэффициента вхождения P3Э в кристаллы необходимо введение содопанта – компенсатора заряда. В этом качестве может выступать ион Na^+ .
- Установлено, что введение в матрицу SrI_2 ионов P3Э^{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 $P2_1$, высокотемпературная - $\text{Cmc}2_1$.

- Диапазон прозрачности SrMgF_4 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.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, **А.А. Голошумова**, С.И. Лобанов, Исследование сегнетоэластического фазового перехода в пироэлектрике SrMgF_4 // *Физика Твердого Тела.* – 2014. – Т. 56. - № 4. - С. 727-730.

В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, С. И. Омельков, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, **А.А. Голошумова**, С.И. Лобанов, П.Г. Криницын // Электронные возбуждения и люминесценция монокристаллов SrMgF_4 // *Физика Твердого Тела.* – 2014. – Т. 56. - №3. - С. 448-458.

В других изданиях:

Кашин Д.В., Пустоваров В.А., Выпринцев Д.И., **Голошумова А.А.**, Исаенко Л.И. «Люминесцентная спектроскопия сцинтилляционных кристаллов SrI_2 , легированных ионами $\text{Eu}(2+)$ » // *МСНТ «ПРОБЛЕМЫ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОМЕТРИИ».* – 2010. - Вып.26. – С. 166 – 175.

V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, **A.A. Goloshumova**, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, A luminescence spectroscopy study of scintillation crystals SrI_2 doped with Eu^{2+} // *Optical Materials.* – 2012. – V. 34. - P. 926-930.

I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, **A.A. Goloshumova**, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, V.M. Pashkov, A luminescence spectroscopy study of $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$ single crystals // *Journal of Luminescence.* – 2013. - V. 143. - P. 101-107.

I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, S.I. Omelkov, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, **A.A. Goloshumova**, S.I. Lobanov, A far ultraviolet spectroscopic study of the reflectance, luminescence and electronic properties of SrMgF₄ single crystals // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 145. - P. 872-879.

Alina A. Goloshumova, Ludmila I. Isaenko, Dmitrii Yu. Naumov, Sergey I. Lobanov, Alexander P. Yelisseyev. VUV Optical SrMgF₄ Crystal: Synthesis, Crystal Growth and Phase Transition Investigation // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2014. – V. 9. - P. 819 – 822.

Alexander P. Yelisseyev, Xingxing Jiang, Ludmila I. Isaenko, Lei Kang, Lei Bai, Zhushuai Lin, **Alina A. Goloshumova**, Sergei I. Lobanov, Dmitry Y. Naumov. Structures and optical properties of two phases of SrMgF₄ // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. - P. 500-508.

Основные тезисы докладов и материалы конференций:

Голошумова А.А., Выпринцев Д.И., Исаенко Л.И. Синтез исходных компонентов и выращивание кристаллов сцинтиллятора SrI₂:Eu²⁺ // 7 семинар СО РАН-УрО РАН. Тезисы докладов. – ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2010. – С. 141.

А.А. Голошумова. Выращивание новых сцинтилляционных кристаллов SrI₂:Eu²⁺ и исследование их свойств // Материалы XLIX международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Геология. - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 2011. – С. 28.

А.А. Голошумова. Выращивание новых сцинтилляционных кристаллов SrI₂, легированных ионами РЗЭ, и исследование их свойств // Материалы 50-й юбилейной международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Геология. – Novosibirsk State University, Новосибирск, 2012. – С. 50.

A.A. Goloshumova, V.V. Yemelyanov, I.I. Novoselov, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, D.Y. Naumov. The growth and characterization of scintillation crystals SrI₂:Eu²⁺ // Asia-Pacific Academy of Materials topical seminar. Program and abstract book. – ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2012. – P. 51.

А.А. Голошумова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, С.И. Лобанов, А.П. Елисеев. Рост и исследование сцинтилляционных кристаллов SrI₂, SrAlF₅, легированных редкоземельными элементами // Конференция стран СНГ по росту кристаллов. Тезисы докладов. – НТК «ИМК» НАНУ, Харьков, 2012. – С.32.

Голошумова А.А., Исаенко Л.И., Наумов Д.Ю., Лобанов С.И. Исследование структуры низкотемпературной и высокотемпературной фаз кристаллов SrMgF_4 // II Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (МИССФМ-2013). Сборник тезисов докладов. - ИК СО РАН, Новосибирск, 2013. – С. 262.

Alina A. Golosumova, Alexander P. Yelissev, Sergey I. Lobanov, Dmitry Y. Naumov, Svetlana V. Melnikova, Igor N. Ogorodnikov, Lyudmila I. Isaenko. SrMgF_4 crystal as a new perspective nonlinear ferroelectric material // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Scientific program and book of abstracts. - ICCGE, Warsaw, 2013. – P. 433-434.

Голошумова А.А., Исаенко Л.И., Пашков В.М., Елисеев А.П., Огородников И.Н., Пустоваров В.А. Выращивание новых сцинтилляционных кристаллов SrI_2 , легированных двух- и трехвалентными редкоземельными ионами, и исследование их свойств // Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013». Сборник тезисов. – МИСИС, Москва, 2013. – С. 41.

Голошумова А.А., Исаенко Л.И., Елисеев А.П., Наумов Д.Ю., Лобанов С.И. Кристаллы SrMgF_4 как перспективный нелинейный материал для ВУФ диапазона // Шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник тезисов. – МИСИС, Москва, 2015. – С. 35.

А.А. Голошумова, Л.И. Исаенко, А.Ю. Тарасова, А.П. Елисеев, Ю.В. Шубин, Д.Ю. Наумов, В.М. Пашков. Получение кристаллов тройного соединения в системе $\text{SrBr}_2\text{-PbBr}_2$ и исследование их свойств // Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы». Сборник тезисов. - ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2015. – С. 50.

Подписано к печати 27 августа 2015 г.
Формат 60×84/16. Печать офсетная
Печ. л. 1,0. Тираж 110. Зак. №203.

Издательство СО РАН
630090 Новосибирск, Морской пр., 2
Отпечатано в Издательстве СО РАН

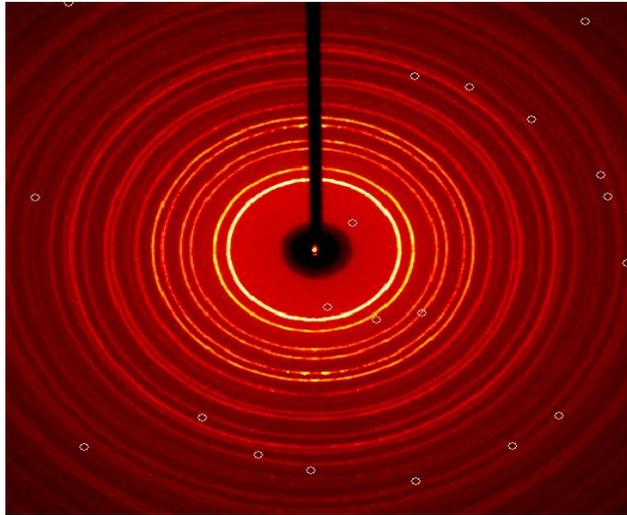


Рис. 1: Рентгенограмма кристалла $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, выдержанного на воздухе (дебаевские круги отвечают деградировавшей поверхности).

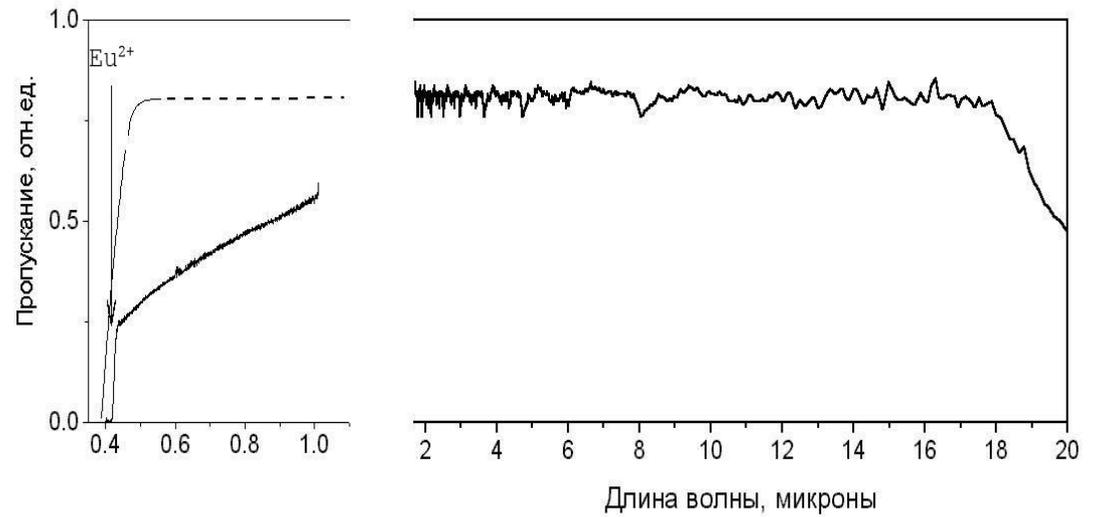


Рис.2: Спектр пропускания $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, снятый в диапазонах 0.3-1 микрон (слева) и 2-20 микрон (справа). Образец приготовлен в сухой камере.

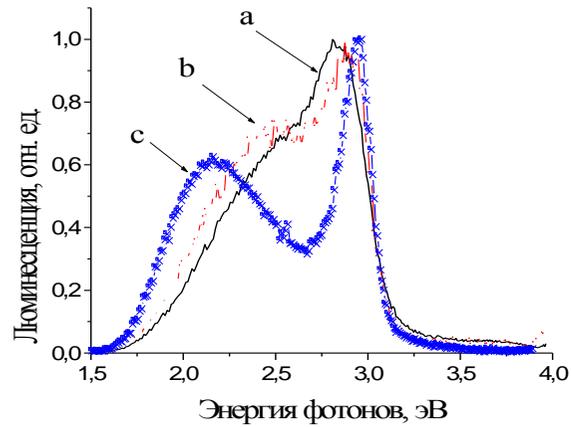


Рис. 3: Спектры фотолуминесценции при $T=90\text{ K}$ при $E_{\text{exc}}=4.28\text{ eV}$ сразу после установки образца (а), через 6 часов (b) и 25 часов (с).

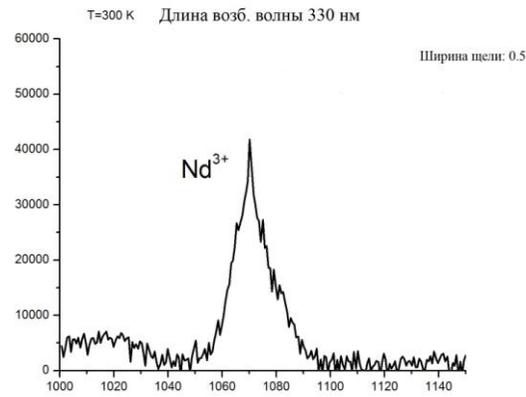


Рис. 4: Спектр фотолуминесценции $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, полученный при возбуждении с длиной волны 330 нм.

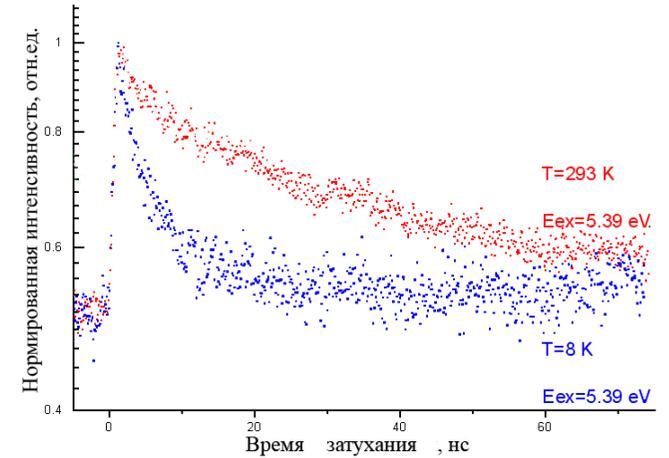


Рис. 5: Время затухания для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Nd}^{3+}$, измеренное при различных температурах.

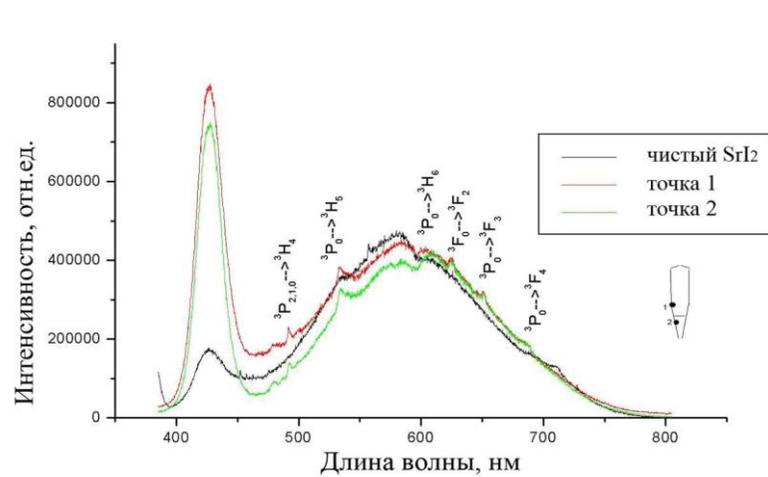


Рис. 6: Спектры фотолюминесценции для кристаллов $\text{SrI}_2:\text{Pr}^{3+}$, полученные при длине возбуждающей волны 365 нм, $T=300$ К.

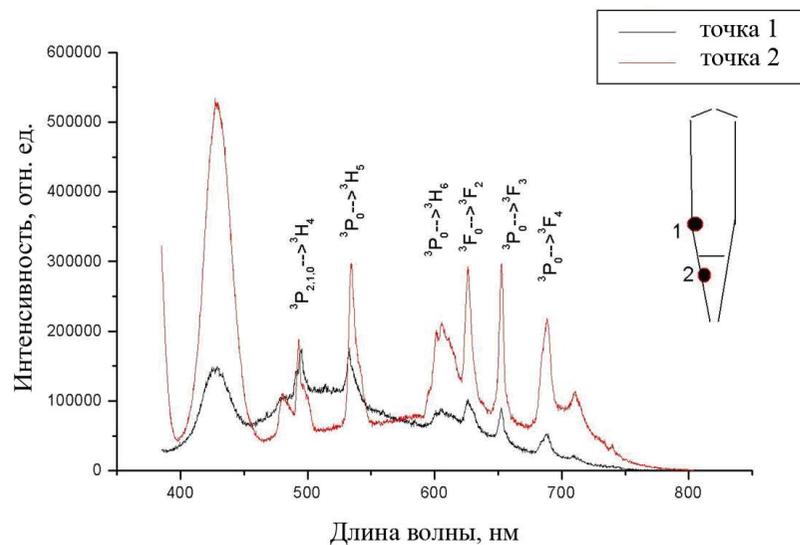


Рис. 7: Спектры фотолюминесценции для кристаллов, полученные при длине возбуждающей волны 365 нм, $T=300$ К.

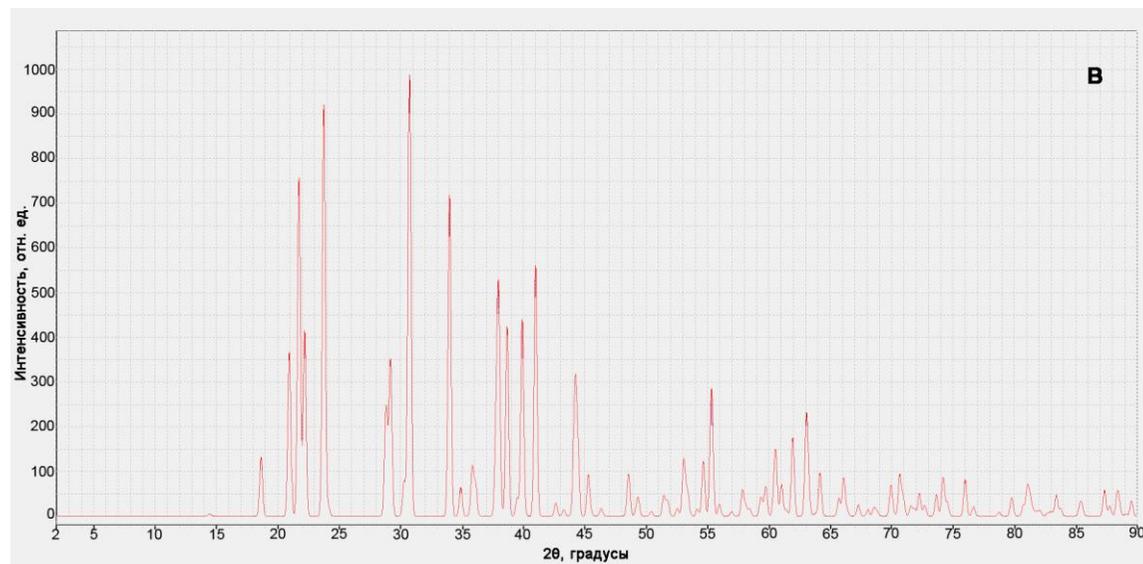
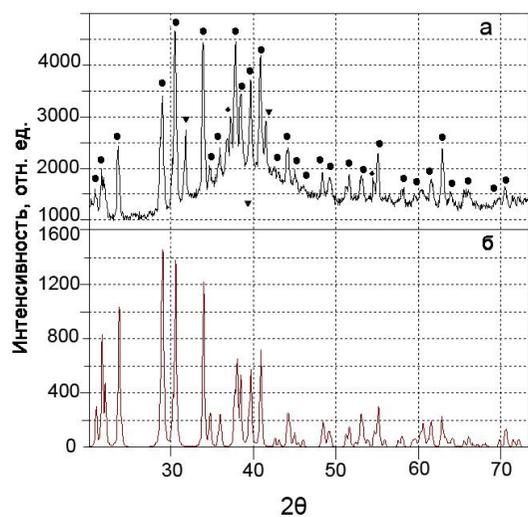


Рис. 8. Рентгенограмма тройного соединения SrPb_3Br_8 (а, ●), эталонная рентгенограмма PbBr_2 (б), расчетная рентгенограмма SrPb_3Br_8 (в). ◆ - неидентифицированная фаза, ▼ – материал кюветы.

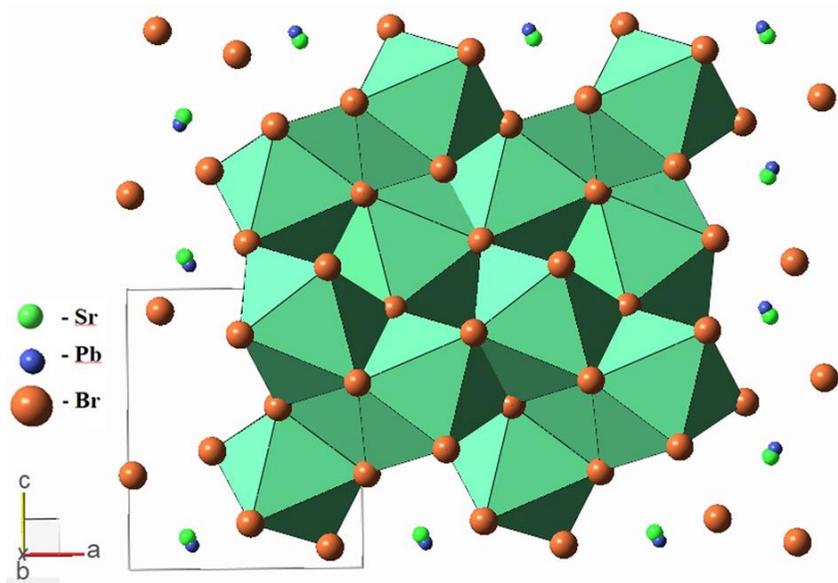


Рис.9. Кристаллическая структура SrPb_3Br_8 .

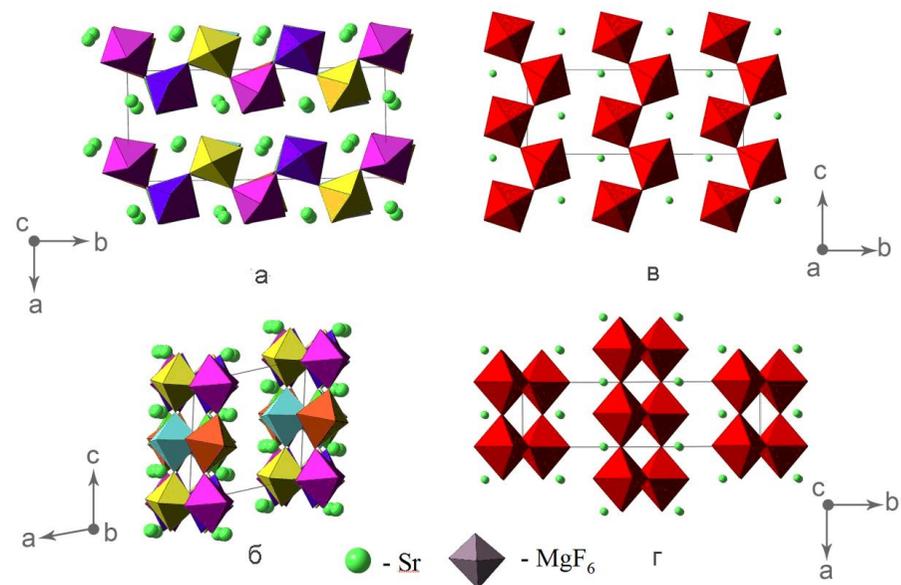


Рис.10. Кристаллическая структура SrMgF_4 : моноклинная (а, б) и ромбическая (в, г) фазы

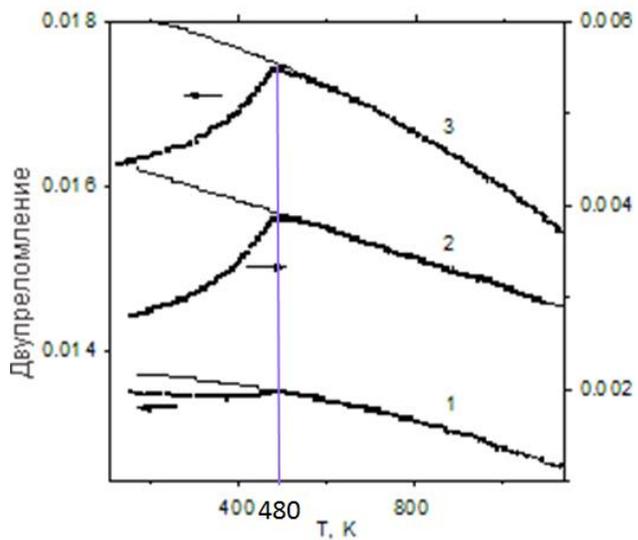


Рис. 11. Зависимость двуупреомления кристалла SrMgF_4 от температуры: (1) - Δn_1 , (2) - Δn_2 , (3) - Δn_3 .

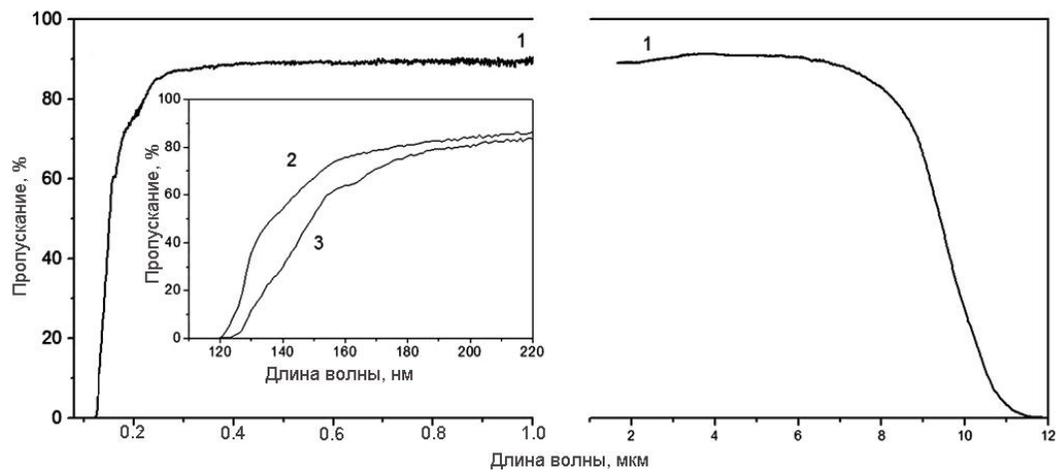


Рис. 12. Спектры пропускания для кристаллов SrMgF_4 , полученные на пластинках различной толщины: 1.2 мм (1, 3) и 0.5 мм (2).

Таблица 1. Основные свойства сцинтилляционных кристаллов галогенидов.

	LaBr ₃ :Ce ³⁺	LaCl ₃ :Ce ³⁺	CsI:Na ⁺	CsI:Tl ⁺	NaI:Tl ⁺	SrI ₂ :Eu ²⁺
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 при нормальных условиях(нс)	25-35	25-35	630	1000	230	1200

Таблица 2. 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 при нормальных условиях, нс	26.0	25.5	20.3	18.8

Таблица 3. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для монокристаллов SrPb₃Br₈ и PbBr₂.

Стехиометрическая формула	Sr Pb ₃ Br ₈	Pb Br ₂
Молекулярный вес	1356.84	367.01
Длина волны	0.71073 Å	0.71073 Å
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	P n m a	P n m a
Параметры ячейки	a = 8.0056(4) Å b = 4.7359(2) Å c = 9.5208(5) Å	a = 8.0256(4) Å b = 4.7103(3) Å c = 9.5398(5) Å
Объём	360.97(3) Å ³	360.63(3) Å ³
Z	1	4
Плотность (расчетная)	6.242 г/см ³	6.760 г/см ³
Размер кристалла	0.19 x 0.14 x 0.12 мм ³	0.18 x 0.10 x 0.08 мм ³
Диапазон сбора данных по θ	от 3.32 до 28.26°	от 3.32 до 28.27°
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