

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Львівська політехніка»

ШЕХОВЦОВ ОЛЕКСІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК[548.5:546]:621.375.826:539.1.074.3

**ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ БОРАТІВ,
ВАНАДАТІВ, ВОЛЬФРАМАТІВ ТА МОЛІБДАТІВ ДЛЯ АКТИВНИХ
ЕЛЕМЕНТІВ ЛАЗЕРІВ З ДОВЖИНАМИ ХВИЛЬ 1,06 І 1,5 МКМ**

05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів -2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі оптичних та лазерних кристалів Інституту монокристалів НАН України.

- Науковий консультант:** доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Космина Мирон Богданович,
Інститут монокристалів НАН України (м.Харків).
- Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор
Семенов Олександр Володимирович, професор кафедри фізики, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (м.Харків);
- доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Пилипенко Микола Миколайович,
завідувач відділу фізики цирконію і технології чистих металів, Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України (м.Харків);
- доктор фізико-математичних наук, професор
Убізський Сергій Борисович,
професор кафедри напівпровідникової електроніки, Національний університет «Львівська політехніка» (м.Львів).

Захист відбудеться 19 грудня о 14.30 на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д.35.052.13 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, Львів, вул. С.Бандери, 12, ауд. 226 гол. корпусу).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано “ ___ ” _____ 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради
Д.35.052.13, доктор фіз.-мат. наук

Заячук Д.М.



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Згідно щорічних оглядів ринку лазерів, опублікованих в журналі Laser Focus World [1*], доля твердотільних лазерів, які генерують випромінювання в різних спектральних діапазонах і використовуються для телекомунікації, медицини, вимірювання відстані, спектроскопії, в засобах дистанційного контролю та діагностики, та інших щорічно зростає. Це стимулює пошук нових ефективних активних кристалічних середовищ для твердотільних лазерів та обумовлює використання відомих фізичних ефектів для вдосконалення та розширення функціональних характеристик лазерних приладів.

Виходячи з технічних вимог, що висуваються до активних середовищ твердотільних лазерів різного призначення, спектрального діапазону і потужності, на сьогоднішній день немає жодного матеріалу, який би задовольнив всі потреби розробників лазерного обладнання. Вибір активного середовища лазерного пристрою залежить від сукупності характеристик матеріалу. Серед них можуть бути не тільки функціональні характеристики, що забезпечують ефективність роботи пристрою, а й такі параметри, як вартість матеріалу, можливість його масового виробництва, токсичність технологічного циклу і відтворюваність характеристик матеріалу.

Розроблення матеріалів для активних середовищ лазерів, які генерують когерентне випромінювання в безпечному для ока людини діапазоні, тобто на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм, є актуальною проблемою. Одне із рішень цієї проблеми – це безпосередня генерація на цих довжинах хвиль з використанням переходу ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ іона Er^{3+} . Традиційні лазерні кристали демонструють низьку ефективність генерації в цьому діапазоні. Оптимальним матеріалом активного середовища комерційних лазерів з довжинами хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм є фосфатне скло, активоване Er^{3+} , яке має ряд принципів обмежень. Низька теплопровідність фосфатного скла (0,80 - 0,85 Вт/(мК)) обумовлює низький поріг теплового руйнування, процеси рекристалізації призводять до деградації функціональних характеристик активного елемента з часом. Таким чином, актуальність пошуку нових матеріалів, які би могли поєднати ефективну генерацію в діапазоні $\lambda \geq 1,5$ мкм та хороші фізико-хімічні характеристики (відсутність гігроскопічності, високу теплопровідність та інші), також, не викликає сумніву. В якості об'єкту досліджень по першому напрямку були вибрані сполуки подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE - Y, Gd), які, з точки зору кристалічної будови, займають проміжне положення між традиційними лазерними кристалами $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ і YVO_4 з кристалічними структурами сингоній вищої і середньої симетрії, та аморфними середовищами (стеклами). На початок роботи існували проблеми з вирощуванням кристалів високої оптичної якості, інформація про лазерну генерацію на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм в таких кристалах була відсутня.

Використання нелінійних перетворювачів в лазерах дозволяє розширити спектральний діапазон генерації лазерів. При цьому важко, щоби активне середовище виконувало також і функцію нелінійного перетворювача. В таких

лазерах не потрібно застосовувати фокусування випромінювання, що дозволяє більш повно використовувати об'єм нелінійного кристала. Заміна двох елементів всередині резонатора одним краща для підвищення загальної надійності пристрою, для полегшення юстування, зменшення Френелівських втрат. При цьому зникає необхідність фазування хвиль в зазорах між елементами. Таким чином, пошук нових матеріалів, які би суміщали ефективну лазерну генерацію та нелінійне перетворення, також, є актуальною задачею.

В якості об'єкта дослідження по другому напрямку були вибрані сполуки подвійних ванадатів зі структурою мінералу «вітлокіт», які мають високу нелінійність другого порядку. На початок роботи оптична якість вирощених кристалів робила неможливим їх використання в нелінійній оптиці, а лазерна генерація не була отримана для жодного з них. Таким чином, другий напрям пов'язаний з розробленням технології вирощування перспективних монокристалів подвійних ванадатів високої оптичної якості, яка обумовить ефективну лазерну генерацію ($\lambda=1,06$ мкм) та нелінійне перетворення за рахунок подвоєння частоти генерації.

Інше рішення проблеми генерації когерентного випромінювання на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм полягає в використанні нелінійно-оптичного перетворювача випромінювання неодимових лазерів. Для такої задачі перспективними є кристали, які суміщають ефективну лазерну генерацію на переходах іона Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$) та ефективну конвертацію випромінювання внаслідок вимушеного комбінаційного розсіювання (ВКР) на коливаннях аніонних груп [2*]. Тому, з метою вдосконалення функціональних характеристик і підвищення ефективності ВКР перетворення, в якості об'єктів досліджень були вибрані тетрагональні кристали вольфраматів і молібдатів з двовалентними катіонами.

Таким чином, основні зусилля були сконцентровані на: розробленні технології вирощування монокристалів подвійних боратів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd}$) для активних середовищ лазерів з довжиною хвилі 1,53 мкм; розробленні технології вирощування монокристалів подвійних ванадатів зі структурним типом «вітлокіт» для активних середовищ лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм і можливістю внутрірезонаторного подвоєння частоти генерації; вдосконаленні функціональних характеристик активних елементів ВКР лазерів на основі тетрагональних кристалів вольфраматів і молібдатів; визначенні можливості використання кристалів боратів, вольфраматів і молібдатів для вирішення задач ядерної фізики і застосувань в сцинтиляційній техніці.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у відповідності до основних наукових напрямів Інституту монокристалів НАН України в рамках виконання наукових програм, тем і конкурсних проектів:

Державна цільова науково-технічна програма «Розробка і освоєння мікроелектронних технологій, організація серійного випуску приладів і систем на

їх основі на 2008-2011 роки», проект «Створення мікроелектронних приладів для сфери охорони здоров'я, моніторингу (зокрема ядерного) навколишнього природного середовища, запобігання тероризму» (Шифр «Прометей-1», 2008-2011, № держреєстрації 0108U004819); цільова програма наукових досліджень ВФТПМ НАНУ «Фундаментальні проблеми створення матеріалів з наперед заданими властивостями, методів їх з'єднання і обробки», проект «Нові лазерні матеріали на основі монокристалів вольфраматів та молібдатів для ВКР-лазерів і монокристалів групи $A^{II}B^{VI}$ для лазерів середньої ІЧ-області» (Шифр «Фонон», 2007-2011, № держреєстрації 0107U000859); цільова програма наукових досліджень ВФТПМ НАНУ «Фундаментальні проблеми створення матеріалів з наперед заданими властивостями, методів їх з'єднання і обробки», проект «Створення нових матеріалів для лазерної та сцинтиляційної техніки на основі кристалів складних оксидів ванадатів та сполук групи $A^{II}B^{VI}$ » (Шифр «Фреон», 2012-2016, № держреєстрації 0112U000781); проект відомчої тематики НАН України «Монокристали подвійних боратів для лазерів ближнього ІЧ-діапазону з перестроюванням частоти генерації» (Шифр «Суна», 2014-2016, № держреєстрації 0114U003154); спільний україно-білоруський проект Державного фонду фундаментальних досліджень України та Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень «Нові моно- та полікристалічні матеріали, активовані іонами РЗЕ для використання в лазерній техніці» (Шифр "Шуя", 2011-2012, № держреєстрації 0112U003566); спільний україно-білоруський проект Державного фонду фундаментальних досліджень України та Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень «Монокристали складних оксидів: отримання, нелінійно-оптичні властивості та використання в лазерних системах» (Шифр "Кереть", 2013-2014, № держреєстрації 0113U005249); спільний україно-білоруський проект Державного фонду фундаментальних досліджень України та Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень «Нові лазерні і нелінійно-оптичні середовища на основі кристалів подвійних боратів і твердих розчинів вольфраматів і молібдатів» (Шифр "Черемош", 2016-2017, № держреєстрації 8116U008103).

Мета роботи – розроблення технологій вирощування монокристалів подвійних ортоборатів, ортованадатів, вольфраматів і молібдатів для виготовлення елементів активних середовищ лазерних приладів, які працюють на довжинах хвиль 1,06 мкм і 1,53 мкм.

Для досягнення мети вирішувалися наступні задачі:

- дослідити особливості твердофазного синтезу сполук складних оксидів для вирощування кристалів, визначити умови вирощування кристалів за методом Чохральського, чистих і активованих різними домішками.
- дослідити кристалічну структуру, визначити дефекти та встановити фактори, які призводять до їх утворення в залежності від складу сполуки, концентрації домішки та умов вирощування.

- провести комплексне дослідження діелектричних, теплофізичних, оптичних та механічних властивостей, дослідити ефективність лазерної генерації та інші функціональні характеристики вирощених монокристалів.

Об'єкт досліджень – розплави та монокристали подвійних боратів та ванадатів, вольфраматів, молібдатів, номінально чисті та з різними домішками.

Предмет досліджень процеси фазоутворення та вирощування складних оксидних сполук, кристалічна структура та механізми формування дефектів в монокристалах, діелектричні, теплофізичні, оптичні та механічні властивості, лазерні та сцинтиляційні характеристики кристалів.

Методи дослідження – методи рентгенівської дифракції, електронна мікроскопія, оптична спектроскопія, методи та методики для визначення механічних, теплофізичних, лазерних та сцинтиляційних характеристик кристалів.

Наукова новизна. Вперше отримано такі нові наукові результати.

1. Запропонована технологія вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$), яка базується на багатоступінчатому твердофазному синтезі сполук $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) в результаті декомпозиції карбонату лужноземельного елемента та борної кислоти в інтервалах температур 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C тривалістю 10-12 годин для кожного температурного інтервалу. Отримана шихта стехіометричного складу забезпечує кристалізацію до 70% розплаву при використанні метода Чохральського та відсутність домішкових фаз і центрів забарвлення в кристалах.
2. Із вирощених запропонованою технологією кристалів подвійних ортоборатів виготовлені активні елементи та вперше отримана лазерна генерація на довжинах хвиль $\lambda \geq 1,5$ мкм. На основі активних елементів створено макети лазерів з діодним накачуванням, які працюють на довжині хвилі 1,53 мкм з ККД лазера 12-13% та вихідною потужністю до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації. Для активних елементів виготовлених із кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ вперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм при ламповому накачуванні.
3. В технології вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) вперше здійснено повне заміщення рідкісноземельного катіона (Y або Gd) в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ на Nd. Методом Чохральського вирощено новий монокристал $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ – перспективний для мікролазерів, розшифрована його кристалічна структура. Для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) розраховані ймовірності заповнення 3-х кристалографічних позицій в кристалічній решітці катіонами Ca і RE залежно від іонного радіуса RE^{3+} .
4. Вперше розроблена технологія вирощування кристалів подвійних ортованадатів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і з використанням активних елементів із цих кристалів при ламповому накачуванні отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм з диференціальним ККД 0,99%, що знаходиться на одному рівні з

- комерційними кристалами ітрій-алюмінієвого гранату $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ при аналогічному тестуванні.
5. Вперше методом Чохральського вирощені нові нецентросиметричні монокристали $Ca_9Nd(VO_4)_7$, $Ca_{10}M(VO_4)_7$ ($M - Li, Na, K$) та $Ca_{10,5-x}Pb_x(VO_4)_7$ ($x=1,8; 3,5; 4,9$), які розширюють номенклатуру лазерних та нелінійно-оптичних матеріалів.
 6. В технології вирощування кристалів вперше проведено заміщення ванадатної групи на фосфатну та вирощені монокристали твердих розчинів $Ca_9Y(VO_4)_{7-x}(PO_4)_x$. Для кристала твердого розчину $Ca_9Y(VO_4)_3(PO_4)_4$ не зафіксовано фазового переходу $R\bar{3}c \rightarrow R3c$, отримана високотемпературна центросиметрична модифікація $R\bar{3}c$, яка зберігається в інтервалі температур $T_{пл}-T_k$, визначені параметри елементарної комірки цієї модифікації.

Практичне значення. На основі проведених комплексних експериментальних досліджень отримані наступні науково-практичні результати:

- розроблена технологія отримання нових монокристалів $Ca_3RE_2(BO_3)_4:Yb,Er$ ($RE = Y, Gd$) для лазерів з довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм. Сумісно з Білоруським національним технічним університетом (м.Мінськ) розроблені макети лазерів з параметрами: довжина хвилі 1,53 мкм, диференціальний ККД 13%, вихідна потужність до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації. Розроблено лабораторний регламент на вирощування монокристалів ортоборатів та виготовлення активних елементів для лазерів з довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм (додаток 1 дисертації);
- розроблена технологія та вперше отримані нові склади кристалів подвійних ванадатів $Ca_9Nd(VO_4)_7$ і $Ca_{10}M(VO_4)_7$ ($M - Li, Na, K$) зі структурним типом вітлокїт для активних середовищ лазерів з внутрірезонаторним множенням частоти;
- сумісно з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України (м.Харків) та Інженерним центром «Імпульс» (м.Ніжин) на основі кристалів $CdWO_4$ розроблено портал для місць пересування пасажирських потоків, який суміщає дві функції – радіаційного монітора та металодетектора. Портал характеризується підвищеною ефективністю реєстрації γ - випромінювання в діапазоні 30—300 кеВ, можливістю реєстрації нейтронів тим же самим детектором та можливістю дискримінації сигналів від металевих предметів і радіоактивних речовин (додаток 3 дисертації);
- згідно з вимогами до радіоактивної чистоти матеріалів сцинтиляційних болометрів, вирощені монокристали $PbMoO_4$ і $Li_6Eu(BO_3)_3$, виготовлені елементи, які впроваджені для використання в фундаментальних міжнародних проєктах ядерної фізики по дослідженню ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду. За допомогою кристала $Li_6Eu(BO_3)_3$ вперше зареєстровано α -розпад ізотопу ^{151}Eu (додаток 7 дисертації).

Особистий внесок здобувача. Дисертація узагальнює результати досліджень, виконані автором у відділі оптичних і лазерних монокристалів Інституту монокристалів НАН України, як особисто, так і з колективом співробітників

відділу. У представлених результатах здобувачу належить вирішальна роль у постановці задачі, експериментальних роботах по синтезу сполук та вирощуванню монокристалів, дослідженнях спектрально-кінетичних та лазерних характеристик кристалів. Постановка задачі, основні положення, що виносяться на захист та висновки сформульовані разом з науковим консультантом.

Робота виконувалася в рамках співробітництва з провідними європейськими та національними науковими установами в галузях кристалографії, лазерної фізики та нелінійної оптики, теплофізики та ядерної фізики: Інститут фізики ПАН (м.Варшава, Польща), Інститут фізики ім. Б.І.Степанова НАН Білорусі (м.Мінськ, Білорусь), Білоруський національний технічний університет (м.Мінськ, Білорусь), Брянський державний університет ім. І.Г.Петровського (м.Брянськ, Росія), Московський державний університет ім. М.В.Ломоносова (м.Москва, Росія), Московський державний університет тонких хімічних технологій ім. М.В.Ломоносова (м.Москва, Росія), Інститут низьких температур і структурних досліджень (м.Вроцлав, Польща), НВП «Електрон-Карат» (м.Львів, Україна), Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України (м.Харків, Україна), Відділення хімії функціональних матеріалів НАН України (м.Харків, Україна), Інститут ядерної фізики НАН України (м.Київ, Україна), Підземна лабораторія Гран Сассо (с.Асерджі, Італія).

За цикл робіт «Новые перспективные материалы для лазерной техники и нелинейной оптики: получение и свойства» дисертанту у складі авторського колективу присуджена міжнародна премія Академій наук України, Білорусі та Молдови за 2017р (додаток 4 дисертації).

Апробація основних результатів досліджень.

Результати досліджень доповідались та обговорювались на національних та міжнародних конференціях: International Conference “Functional Materials” (Ukraine, Partenit, 3-8 October, 2005); XIII Национальная конференция по росту кристаллов “НКРК-2008” (Москва, 17-21 ноября, 2008г.); International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers «CAOL 2008» (Ukraine, Alushta, 29 Sept. – 4 Oct., 2008); XIV Национальная конференция по росту кристаллов “НКРК-2010” (Москва, 6-10 декабря, 2010г.); 14th International Conference “Laser Optics” (Russia, St.Petersburg, 28 June – 2 July, 2010); International Conference “Crystal materials “ICCM-2010” (Ukraine, Kharkov, 31 May-3 June, 2010); Всеукраїнська науково-технічна конференція «Лазерні технології. Лазери та їх застосування» (Україна, Трускавець, 21-24 червня, 2011р); Конференция стран СНГ по росту кристаллов “РК СНГ-2012” (Украина, Харьков, 1-5 октября, 2012г.); International Workshop on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE-2012” (Ukraine, Lviv, September 3 – 7, 2012); 3-ая международная конференция «Инженерия сцинтиляционных материалов и радиационные технологии» (Россия, Дубна, 19-23 ноября, 2012). 17th International Conference of Crystal Growth and Epitaxy “ICCGE-16” (Poland, Warsaw, August 11-16, 2013); International Workshop on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication,

properties and applications “OMEE-2014” (Ukraine, Lviv, 26-30 June, 2014); International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics (Poland, Warsaw, 3-7 April, 2016); International Scientific and Technical Conference “Laser Technologies. Lasers and Their Application” (Ukraine, Truskavets, 7-9 June, – 2017); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE-2017” (Ukraine, Lviv, 28 May – 3 June, 2017); International Conference E-MRS-2017 (Poland, Warsaw, 14-19 September, 2017); 8th EPS-QEOD Europhoton Conference (Spain, Barcelona, 2 -7 September, 2018).

Публікації.

За темою дисертації опубліковано 28 статей у періодичних фахових наукових виданнях, які індексуються базами даних Scopus або Web of Science, 2 глави в колективних монографіях, 7 праць в матеріалах конференцій та 15 тез доповідей, одержано 4 патенти України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел і 8 додатків, викладена на 346 сторінках, містить 100 рисунків і 52 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовані тема дисертації та її актуальність, сформульована мета та визначені основні задачі, показано зв’язок з науковими темами, представлена новизна отриманих результатів та їх практичне значення, показані дані про апробацію роботи.

Глава 1. Літературний огляд. Зроблено аналіз переваг та недоліків матеріалів активних середовищ, які використовуються в лазерах, що працюють на довжинах хвиль $\geq 1,5$ мкм. Приведені дані про технологію їх отримання. Зроблено огляд матеріалів, які використовуються в якості активних середовищ лазерів з внутрірезонаторним перетворення частоти, що призводить до розширення спектрального діапазону лазерів внаслідок генерації другої гармоніки та генерації стокових ВКР компонент. Проаналізовані недоліки та переваги таких матеріалів. Проаналізовані властивості ВКР кристалів та методи їх отримання. Описані методики та матеріали, які використовуються для реєстрації нейтронів за допомогою сцинтиляційних детекторів. Приведені дані про особливості дослідження ядерних реакцій методом сцинтиляційного болометра.

У другому розділі «Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних боратів для лазерів з довжинами хвиль 1,06 і $\geq 1,5$ мкм» представлені результати розроблення технології отримання та описані властивості кристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd, Nd) - перспективних для лазерів, які генерують випромінювання на довжинах хвиль 1,06 і $\geq 1,5$ мкм.

Однією з проблем при вирощуванні кристалів подвійних боратів для оптичних приладів є проблема отримання кристалів високої оптичної якості, тобто кристалів, які не мають додаткового поглинання, домішкових фаз та центрів розсіювання. Утворення центрів додаткового поглинання обумовлено наявністю неконтрольованих домішок та дефектів кристалічної решітки (вакансії та їх асоціати, відхилення від стехіометричного складу кристалів). Інофазні домішки в кристалах утворюються або в результаті використання шихти синтезованої при неоптимальних режимах, або внаслідок порушення стехіометрії розплаву в процесі вирощування кристалів. На початок роботи існували проблеми отримання якісних кристалів, які не містять домішкових фаз. Лазерна генерація для кристалів $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ (RE-Y, Gd) не була отримана.

В результаті запропонованого багатоступінчатого синтезу сполук $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd, Nd), який оснований на ступінчатій декомпозиції карбонату лужноземельного елемента та борної кислоти в інтервалах температур 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C, розроблена методика синтезу шихти стехіометричного складу та технологія вирощування монокристалів з кристалізацією до 70% об'єму розплаву. Методом Чохральського були вирощені чисті та активовані домішками (Nd, Yb, Er) монокристали $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd) (рис. 1). Запропонована методика синтезу шихти була успішно використана при вирощуванні монокристалів боратів з іншим хімічним складом та кристалічною структурою – $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ і $\text{Ca}_4\text{OY}(\text{BO}_3)_3$, як чистих, так і з різними домішками. Показана можливість вирощування методом Чохральського монокристалів з концентрацією Nd від 0 до 100 ат. %, які не містять домішкових фаз з використанням Pt або Ir тиглів. Отримані вперше монокристали $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, перспективні для застосування в якості активних середовищ мікродискових лазерів.

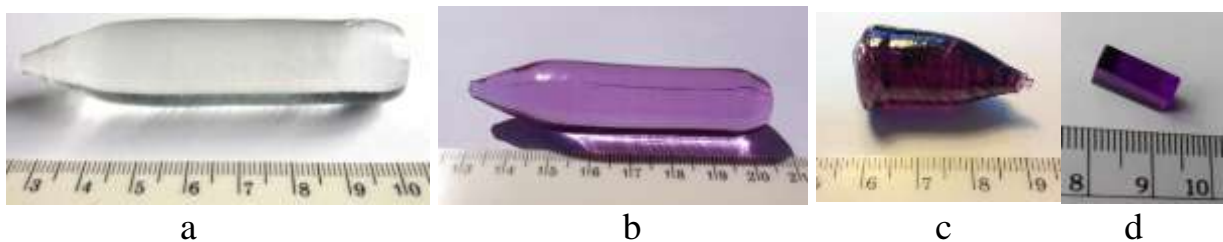


Рис.1. Зображення монокристалів подвійних ортоборатів: а - $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$; б - $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$; в - $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$; г – елемент $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$.

В результаті дослідження хімічного складу кристалів, показано, що для кристалів спостерігається відхилення співвідношення Ca/RE від стехіометричного складу. Це призводить до формування поверхневого дефекту, який утворюється в процесі післяростового відпалу та складається з фаз REBO_3 (RE-Y, Gd) і $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$. Використання інертної атмосфери для цих кристалів більш переважно, тому що це не призводить до формування центрів забарвлення, які пов'язані з вакансіями

бору і сприяє отриманню кристалів з мінімальним відхиленням хімічного складу від стехіометричного.

Підбір умов вирощування (аксіального градієнта, швидкостей витягування та обертання) монокристалів дозволив отримати практично безблочні монокристали з напівшириною дифракційної кривої коливання не більше 22 кут. сек., що в 5 разів більше величини, досягнутої для досконалих монокристалів Si. В результаті рентгеноструктурних досліджень було встановлено, що сполука $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ є ізоструктурною $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd). Параметри елементарної комірки $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ приведені в таблиці 1.

Таблиця 1. - Параметри елементарної комірки кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd).

	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Z	ρ , г/см ³
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	7,1517(2)	15,4691(4)	8,5577(2)	946,74(4)	4	3,741
$\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$	7,2384(1)	15,7121(2)	8,6666(1)	985,66(2)	4	4,198
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	7,1922(2)	15,5416(4)	8,6190(2)	963,41(4)	4	4,44

Для кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd, Nd) були розраховані ймовірності заповнення 3-х кристалографічних позицій в кристалічній решітці катіонами Ca і RE залежно від іонного радіуса RE^{3+} (таблиця 2).

Таблиця 2. - Розподілення катіонів Ca та RE по кристалографічним позиціям $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Nd, Gd).

	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$		$\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$		$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	
	Ca	Y	Ca	Nd	Ca	Gd
1	6,11(11)	1,89(11)	5,79(7)	2,21(7)	6,11(10)	1,89(10)
2	4,40(13)	3,60(13)	4,14(10)	3,86(10)	4,42(13)	3,58(13)
3	1,66(7)	2,34(7)	2,87(4)	1,13(4)	2,12(6)	1,88(6)
SUM	12,17	7,83	12,8	7,2	12,65	7,35

За результатами дослідження спектрально-кінетичних характеристик кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (RE=Y, Gd,) при кімнатній і низьких температурах, незважаючи на наявність 3-х кристалографічних позицій, в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE=Y, Gd) формується один тип оптичних центрів при концентрації Nd до декількох мас.%. Для активних елементів виготовлених із кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ лазерна генерація отримана вперше, а для активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ – з параметрами, що значно перевищують опубліковані в літературі (рис. 2). Теоретичні оцінки показують, що імпульси з тривалістю ~ 94 фс можуть бути отримані лазерами на основі цих кристалів, які працюють в режимі синхронізації мод.

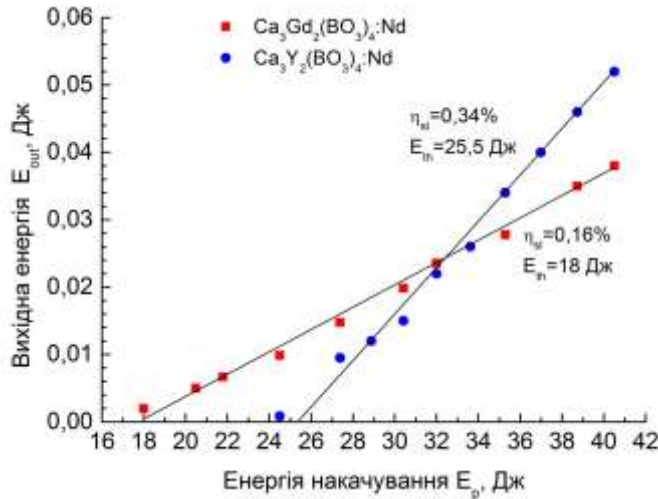


Рис. 2. ККД генерації активних елементів виготовлених із кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$) і протестованих при ламповому накачуванні в режимі вільної генерації. Розміри активних елементів: діаметр – 5 мм, довжина 40 мм. Елементи без просвітлюючих покриттів.

Інформація про механічні характеристики та анізотропію механічних властивостей кристалів важлива при механічній обробці кристалів і виготовленні оптичних елементів необхідної геометричної форми та з відповідною якістю поліровки. Мікротвердість монокристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) залежить від кристалографічної площини та змінюється в залежності від іонного радіуса RE^{3+} катіона (рис. 3).

Однією з характеристик лазерного матеріалу є теплопровідність. Ефективний тепловідвід від активного елемента лазера запобігає утворенню термічної лінзи, яка знижує вихідну потужність лазера та мінімізує накоплення термічних напружень, які впливають на променеву стійкість елемента. Таким чином, величина теплопровідності визначає область застосування даного кристала – для лазерів малої, середньої або великої потужності. За абсолютною величиною і характером температурної залежності теплопровідність кристалів близька до теплопровідності стекло. Зміна складу кристалів не впливає на температурну залежність теплопровідності кристалів і незначно змінює її абсолютну величину (0,9-1,1 Вт/(К·м), рис. 4).

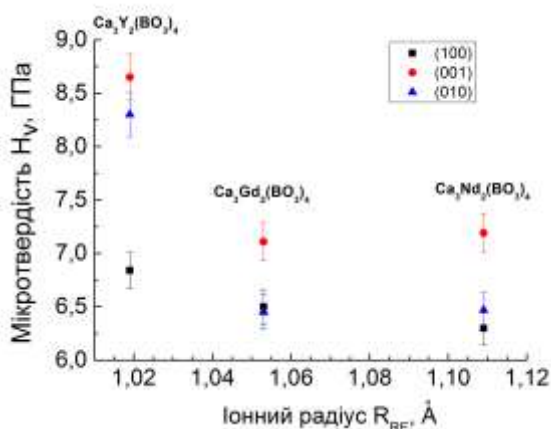


Рис.3. - Залежності мікротвердості H_V кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}$) від іонного радіуса R_{RE} рідкісноземельного катіона.

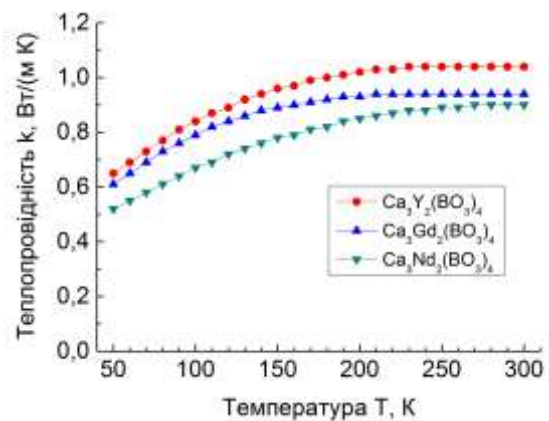


Рис.4. - Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}$) досліджена вздовж вісі с.

В результаті дослідження спектрів комбінаційного розсіювання (КР) визначені та ідентифіковані лінії в КР спектрах кристалів. Завдяки наявності в спектрах КР інтенсивних коливань з великими ширинами на напіввисоті ці монокристали представляють інтерес для ВКР-перетворення лазерного випромінювання з піко- і фемтосекундною тривалістю імпульсів. Показано, що в результаті ВКР перетворення лазерного випромінювання з довжиною хвилі 1,062 мкм на частоті 930 см^{-1} найбільш інтенсивної моди, яка відповідає симетричним валентним коливанням планарних $(\text{BO}_3)^{3-}$ груп, може бути отримано когерентне випромінювання на довжині хвилі 3-го Стокса 1,496 мкм.

В результаті дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd), співактивованих іонами Er^{3+} і Yb^{3+} (рис. 5), визначені перерізи поглинання в спектральних областях 800-1100 нм і 1400-1650 нм в поляризованому світлі. Встановлено незначний вплив анізотропії на абсорбційні властивості кристалів. Спектри люмінесценції характеризуються широкими смугами в спектральній області 1400-1700 нм з максимумом 1531 нм. За допомогою інтегрального методу виконано розрахунок перерізів стимульованої емісії кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ (RE-Y, Gd) в спектральній області 1400-1650 нм. Встановлено моноекспоненційний характер загасання люмінесценції в області 1,5 мкм. Визначені часи життя рівнів $^4\text{I}_{13/2}$ і $^4\text{I}_{11/2}$ іонів Er^{3+} . Оцінено квантовий вихід люмінесценції переходу $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ та ефективність переносу енергії від іонів ітербію до іонів ербію. Спектроскопічні характеристики кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ (RE-Y, Gd) представлені в таблиці 3.

Таблиця 3. – Лазерні характеристики активних елементів виготовлених із кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE-Y, Gd), співактивованих Er і Yb.

	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$
Переріз поглинання (976 нм), 10^{-20} см^2	1,72	1,75
Переріз стимульованої емісії (1530 нм), 10^{-20} см^2	1,65	1,68
Час життя рівня $^4\text{I}_{13/2}$ іонів Er^{3+} , мс	580	550
Радіаційний час життя рівня $^4\text{I}_{13/2}$ іонів Er^{3+} , мс	2,41	1,98
Квантовий вихід люмінесценції, %	24	28
Ефективність переносу енергії Yb^{3+} - Er^{3+} , %	94	96
Диференціальний ККД η_{sl} , %	13	12
Тип накачування	лазерний діод	лазерний діод

У досліджених кристалах боратів квантовий вихід люмінесценції з рівня $^4I_{13/2}$ іона Er^{3+} більш ніж в три рази перевершує квантовий вихід кристала $YAl_3(BO_3)_4:Er,Yb$. Вперше для цих кристалів отримана лазерна генерація і створені макети лазерів з діодним накачуванням і диференціальним ККД 12-13% на довжині хвилі 1,53 мкм, які працюють з вихідною потужністю до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації (рис. 5).

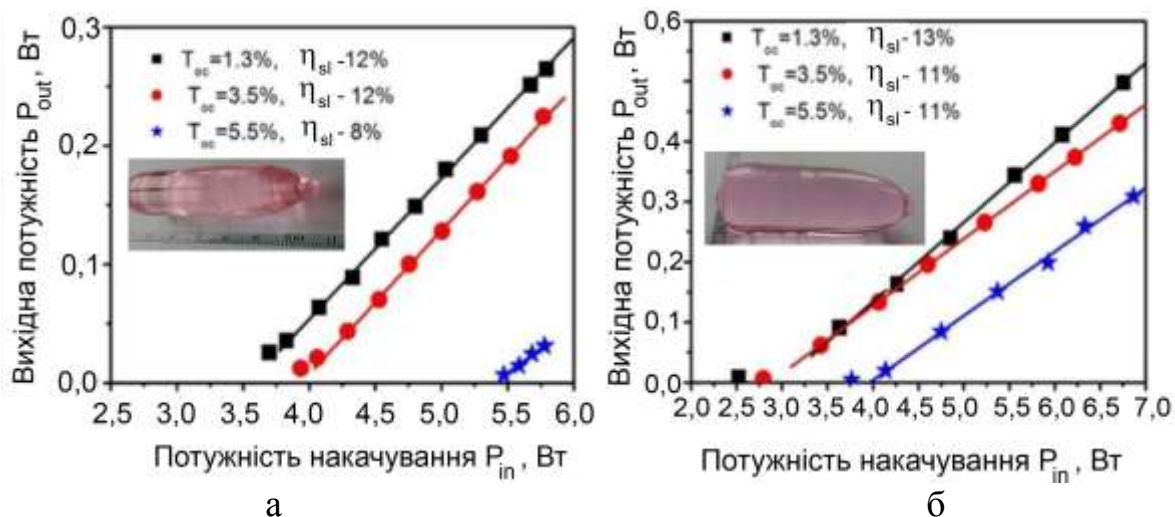


Рис.5. ККД генерації активних елементів виготовлених із кристалів ортоборатів $Ca_3RE_2(BO_3)_4:Er,Yb$ (RE-Y, Gd) і протестованих при діодному накачуванні в режимі безперервної генерації: а - $Ca_3Gd_2(BO_3)_4:Yb,Er$; б - $Ca_3Y_2(BO_3)_4:Yb,Er$.
На вставках - зображення вирощених монокристалів.

У третьому розділі «Розроблення технології вирощування та властивості кристалів подвійних ванадатів для активних середовищ лазерів з внутрірезонаторним помноженням частоти» приведено результати розроблення технології та описані властивості перспективних для лазерної техніки та нелінійної оптики кристалів подвійних ортованадатів $Ca_9RE(VO_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) та $Ca_{10}M(VO_4)_7$ (M – Li, Na, K) зі структурним типом «вітлокит» (рис. 6).

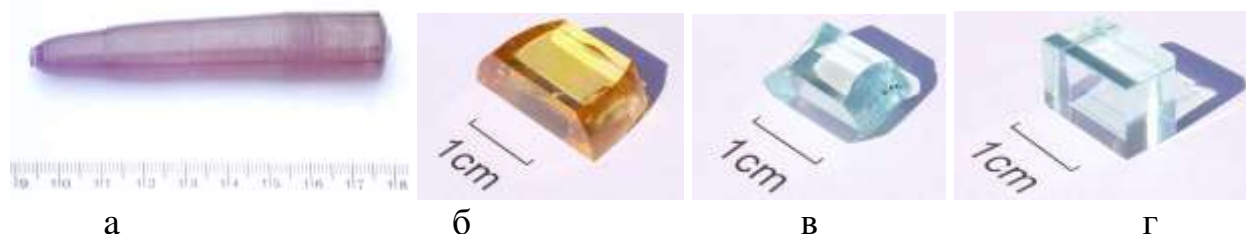


Рис.6. - Зображення монокристалів подвійних ортованадатів: а - $Ca_9Nd(VO_4)_7$; б - фрагмент кристала $Ca_{10}Li(VO_4)_7$; в - фрагмент кристала $Ca_{10}Na(VO_4)_7$; г - фрагмент кристала $Ca_{10}K(VO_4)_7$.

Основною проблемою, яка лімітувала застосування кристалів подвійних ванадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd) в лазерній техніці та нелінійній оптиці була низька прозорість кристалів внаслідок сильного розсіювання лазерних променів при проходженні через об'єм кристалів. На початок роботи причина цього розсіювання була невідома. Тому, при розробленні технології вирощування монокристалів подвійних ортованадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) та $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M – Li, Na, K), які мають нецентросиметричну структуру та ізоструктурні ортованадату кальцію $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, основні зусилля були сконцентровані на отриманні кристалів високої оптичної якості. А саме, в результаті комплексних досліджень були визначені причини, що призводили до сильного розсіювання. Методами рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії встановлено, що до розсіювання призводять області збагачені рідкісноземельним катіоном, причому, концентрація центрів розсіювання в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd, Nd) залежить від іонного радіуса РЗЕ. Було показано, що мінімальне спотворення елементарної комірки подвійних ортованадатів відбувається при мінімальній різниці іонних радіусів катіонів Ca та РЗЕ. При збільшенні різниці змінюється схема розподілу катіонів РЗЕ по кристалографічним позиціям M1-M5. Результати рентгеноструктурних досліджень монокристала $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ підтверджують запропоновану раніше в літературі схему розподілу катіонів РЗЕ по кристалографічним позиціям M1-M5 і вказують на тенденцію адаптації гадоліній- дефіцитного складу.

Для визначення перспектив використання кристалів подвійних ванадатів в лазерній техніці, було проведено дослідження спектрально-кінетичних параметрів активованих кристалів.

Таблиця 4. – Характеристики активних елементів виготовлених із кристалів ортованадатів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$.

	$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$	$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$
Концентрація C_{Nd} , мас. %	2,5	1
Переріз поглинання ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$), 10^{-20} см^2	2,8 (π); 2,2 (σ)	6,8 (π); 5,6 (σ)
λ_{max} ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), нм	1068	1067
FWHM ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), нм	29,1 (π); 17,8 (σ)	24,4 (π); 20,9 (σ)
Радіаційний час життя рівня $^4\text{F}_{3/2}$ іонів Nd^{3+} , мкс	150	147
Диференціальний ККД η_{sl} , %	0,98	0,87
Тип накачування	Хе лампа	Хе лампа
Поріг оптичного пробою J , Дж/см ²	80	78
Діаметр, мм; довжина, мм *	5; 40	5; 40

* - Елементи без просвітлюючих покриттів.

Розраховані перерізи поглинання та люмінесценції кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$, $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ (M- Li, K) і $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$. Показано, що кінетика люмінесценції Nd і Yb є моноекспоненціальною для всіх кристалів з концентраціями Nd та Yb до декількох масових процентів в кристалах. В результаті неоднорідно уширених ліній f-f переходів іонів активаторів (Nd^{3+} , Yb^{3+}), кристали $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ (M- Li, K) можуть використовуватися в лазерах, які працюють в режимі синхронізації мод для генерації імпульсів тривалістю ~ 130 фс. Для лазера на кристалі $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{VO}_4)_7:\text{Yb}$ теоретично оцінена можливість генерації імпульсів менш, ніж 40 фс.

Для активних елементів кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні отримана лазерна генерація з диференціальним ККД в режимі вільної генерації, що знаходиться на одному рівні з комерційним кристалом $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ (табл. 4). Кристали $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$, також, характеризуються великими величинами ширини лінії на напіввисоті (FWHM).

З метою встановлення області застосування кристалів подвійних ванадатів (для лазерів малої, середньої або великої потужності) досліджена теплопровідність в залежності від складу кристалів та температури. Аналіз температурних залежностей теплопровідності монокристалів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE - La, Nd, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K), що відносяться до одного структурного типу «вітлокіт» і відрізняються наявністю вакантної і заповненої кристалографічної позиції, показав, що заміна як рідкісноземельного, так і лужного катіона не впливає на температурну залежність теплопровідності кристалів і незначно змінює її абсолютну величину, яка лежить в межах 1-1,2 Вт/(К·м) (рис. 7, 8). За абсолютною величиною і характером температурної залежності теплопровідність монокристалів подвійних ортованадатів близька до теплопровідності стекл.

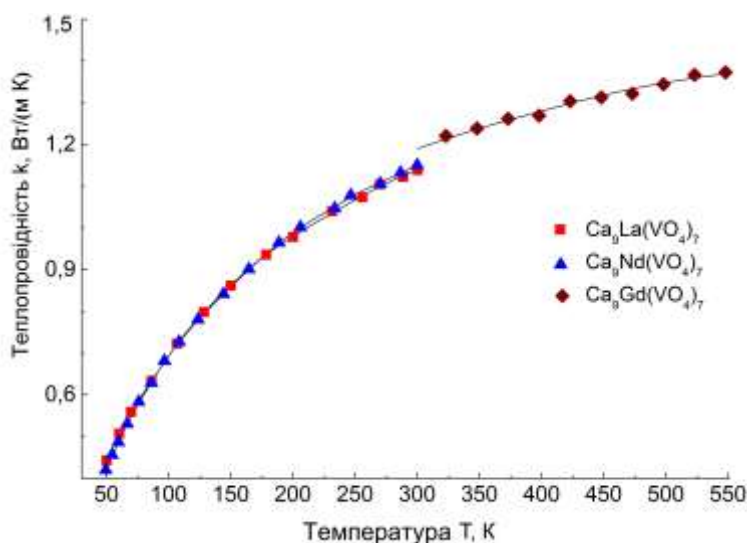


Рис.7. - Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ кристалів ортованадатів $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – La, Nd, Gd) досліджена вздовж вісі с.

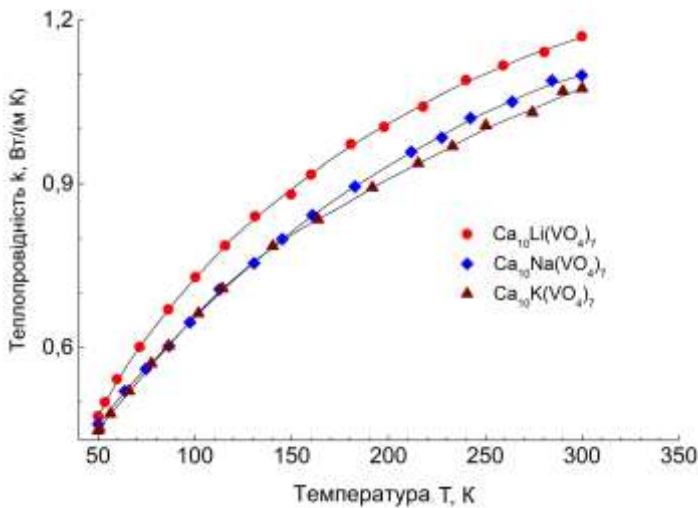


Рис.8. - Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ кристалів ортованадатів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) досліджена вздовж вісі с.

Спектри КР кристалів $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ (рис. 9) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) в інтервалі частотних коливань $150 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ мають дві найбільш інтенсивні смуги коливань в областях $150-500$ і $650-1000 \text{ cm}^{-1}$.

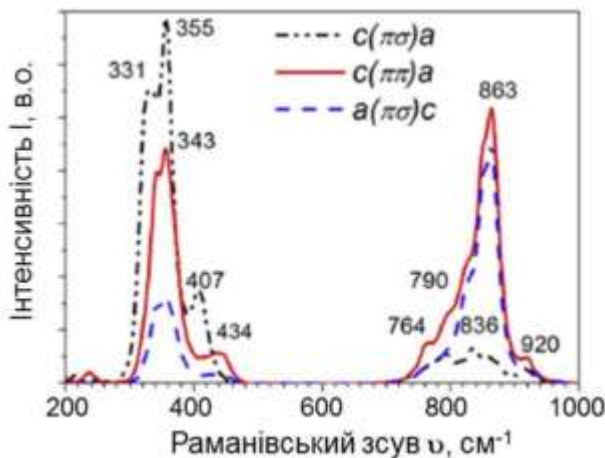


Рис. 9 – Поляризовані спектри комбінаційного розсіювання кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$.

Для ідентифікації Стоксових мод була проведена деконволюція спектрів КР. Для кристала $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ була використана функція Гауса, для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) – Фойгта. Структурне розупорядкування призводить до перекриття більшості мод з напівширинами від 9 до 40 cm^{-1} . Величини FWHM в декілька разів перевищують ширини ліній КР у відомого кристала ванадату ітрію та є типовими для аморфних та полікристалічних сполук. Завдяки наявності в спектрах КР інтенсивних коливань з великими FWHM ці монокристали представляють інтерес для ВКР-перетворення лазерного випромінювання з піко- і фемтосекундною тривалістю імпульсів.

Ефективність генерації другої гармоніки (ГДГ) в монокристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{RE} - \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) досліджена у порівнянні з кварцовим еталоном з використанням порошкової методики (табл. 5). Встановлено, що ефективність ГДГ максимальна для кристала $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7 - 150$ і мінімальна для $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7 - 13$. Для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ефективність ГДГ лежить в межах 3-3,5. Аналіз ефективності ГДГ від розподілу

РЗ іона по позиціям М1-М3 показує, що більшу ефективність ГДГ демонструють сполуки з кращими можливостями для розгортання електронного облака РЗ іона в кристалічній структурі мінералу „вітлокіт”. При частковому заміщенні Са на Рb ефективність ГДГ лежить в інтервалі 120-620 одиниць кварцового еталону (табл. 6).

Таблиця 5. - Ефективність генерації другої гармоніки в монокристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE – Y, La, Gd) і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K).

	$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$
$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	13	150	40	3 - 3,5

Таблиця 6. - Ефективність генерації другої гармоніки в монокристалах твердих розчинів $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ (x=1,8; 3,5; 4,9).

	$\text{Ca}_{8,7}\text{Pb}_{1,8}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_7\text{Pb}_{3,5}(\text{VO}_4)_7$	$\text{Ca}_{5,6}\text{Pb}_{4,9}(\text{VO}_4)_7$
$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	120	280	620

В рамках розробленої технології вирощування була показана можливість заміщення ванадатної групи на фосфатну та методом Чохральського вирощені монокристали твердих розчинів $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ (x= 1, 3, 4). Вивчено вплив заміщення ванадатної групи на фосфатну на фактичний хімічний склад кристалів, їх кристалічну структуру та властивості. Показано, що для цих систем трансформація решіток може бути досягнута шляхом вирощування кристалів твердих розчинів сполук з однаковими структурами. Вперше методом монокристалічної рентгенівської дифракції досліджена високотемпературна центросиметрична модифікація, яка застабілізована при кімнатній температурі для складу $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ (рис. 9). Параметри елементарної комірки: тригональна сингонія, просторова група $R\bar{3}c$, Z=6, a=10,6198(3) Å, c=37,524(2) Å, $\gamma = 120^\circ$, V=3665,0(3) Å³, $\rho=3,192$ г/см³.

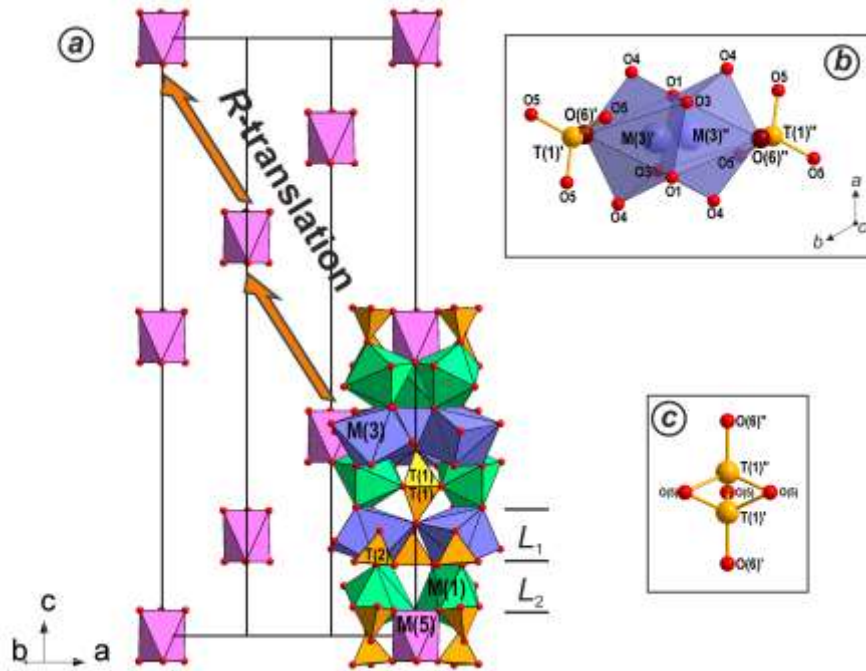


Рис. 9 – Загальний вид кристалічної структури $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ (a); статистичне разупорядкування позицій $M'(3)$ та $M''(3)$, вид вздовж вісі c (b); статистичне орієнтування кисневих тетраедрів $T'(1)$ і $T''(1)$ навколо центра симетрії (c).

В четвертому розділі «Вдосконалення технології вирощування та властивості кристалів для ВКР лазерів» приведені результати вдосконалення технології вирощування та дослідження властивостей тетрагональних кристалів вольфраматів та молібдатів з двовалентними катіонами.

На сьогоднішній день існуюча технологія вирощування кристалів методом Чохральського дозволяє отримувати кристали PbWO_4 та PbMoO_4 діаметром 50-60 мм і довжиною до 220-250 мм. Але існують проблеми пов'язані з відтворюваністю характеристик кристалів. Очевидно, що від типу та концентрації дефектів кристалічної решітки, які обумовлені методом та умовами вирощування кристалів і які приймають участь у механізмах компенсації надлишкового заряду, будуть залежати властивості кристалів і їх функціональні характеристики (кількість оптичних центрів та їх параметри, ефективність лазерної генерації та ВКР перетворення, променева стійкість). Інформація про ВКР характеристики в кристалах твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ була відсутня.

Проведена оптимізація технологічних умов вирощування монокристалів SrWO_4 , CaMoO_4 і кристалів твердих розчинів вольфрамату-молібдату свинцю, яка полягає в мінімізації випаровування розплаву шляхом вирощування кристалічної булі з діаметром, максимально можливим для даного тигля. В цьому випадку відкрита поверхня розплаву мінімальна, що істотно знижує втрати розплаву через

випаровування. Це дозволило отримати прозорі однорідні кристали, які не містять інофазних включень, макродефектів і центрів забарвлення.

Методами нейтронної дифракції з використанням чотирьохкружного монокристалного дифрактометра (джерело гарячих нейтронів 5C2, реактор «Orphee», LLB, Франція, $\lambda = 0,83 \text{ \AA}$) встановлено, що в номінально чистих кристалах PbMoO_4 , PbWO_4 та $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ вирощених методом Чохральського присутні вакансії свинцю. Упорядкування вакансій призводить до утворення областей в кристалі з просторовою групою $I\bar{4}$ на відміну від просторової групи $I4_1/a$ регулярного кристала (рис. 10). В монокристалах твердих розчинів $\text{PbW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ встановлено існування кисневих вакансій, концентрація яких збільшується з ростом концентрації Мо.

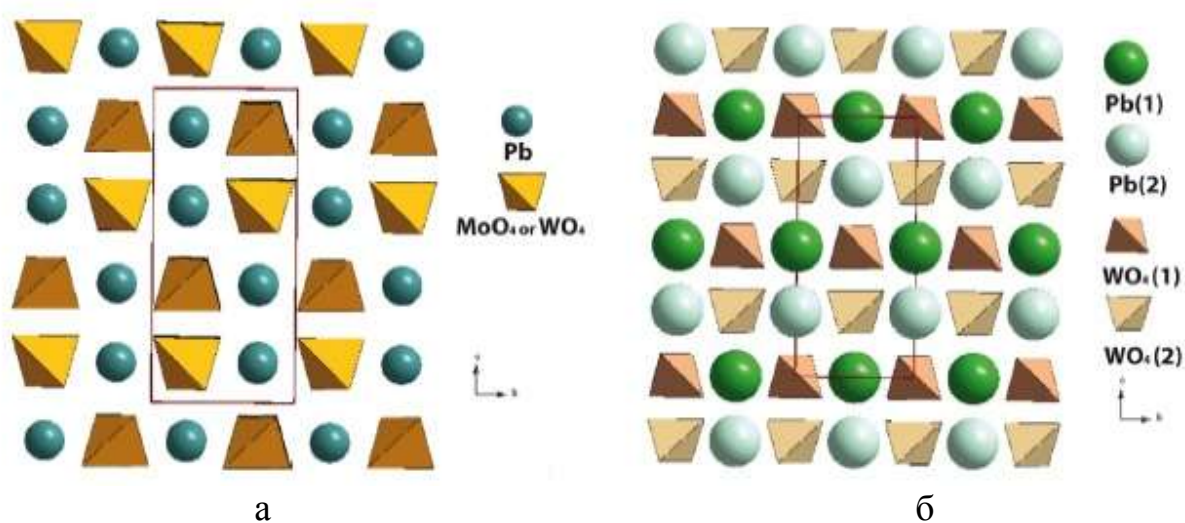


Рис. 10 - а- регулярна структура кристалів PbWO_4 і PbMoO_4 ;
б- структура кристала PbWO_4 зі зміненою просторовою групою.

Вперше досліджені та ідентифіковані лінії в спектрах КР монокристалів твердих розчинів $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$. Для цих кристалів і кристалів SrWO_4 , CaMoO_4 отримано ВКР випромінювання першої, другої і третьої стоксових компонент. Ширини ліній КР на напіввисоті є типовими для оксидних ВКР конверторів. Завдяки наявності в спектрах КР інтенсивних коливань з великими ширинами на напіввисоті ці монокристали представляють інтерес для ВКР-перетворення лазерного випромінювання з піко - і фемтосекундною тривалістю імпульсів.

У п'ятому розділі «Вирощування оксидних монокристалів для застосувань ядерної фізики і сцинтиляційної техніки» приведені результати досліджень сцинтиляційних характеристик кристалів боратів, які можуть використовуватися для реєстрації нейтронів, представлені дані про виготовлення та характеристики сцинтиляційних приладів на основі кристалів CdWO_4 , показана можливість та проаналізовані особливості використання кристалів для дослідження ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду методом сцинтиляційного болометра.

Враховуючи високе значення перерізу захоплення теплових нейтронів ізотопом ^{10}B (3800 барн) і високий сумарний енергетичний вихід (2,78 MeV) реакції $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$, боратні кристали представляють інтерес для сцинтиляційних детекторів нейтронів. Аналіз сцинтиляційних характеристик кристалів LiB_3O_5 і $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, вирощених із розчину-розплаву, та кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ (RE-Y, Gd), вирощених методом Чохральського, представлений в таблиці 8. Сцинтиляції збуджувалися зовнішніми α -частинками з енергією 5,5 MeV від джерела ^{238}Pu , в якості еталона був використаний кристал $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. На жаль, світловий вихід LY досліджених кристалів був невисокий і не перевищував 8% від світлового виходу кристала $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Таблиця 8. – Сцинтиляційні характеристики кристалів боратів при збудженні α -частинками від ^{238}Pu ($E_\alpha=5,5$ MeV).

	LiB_3O_5	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$	$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$	
				до відпалу	після відпалу
λ_{max} , нм	280	400	440	420	420
LY, % від $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	8	<1	<1	3	5
Щільність, г/см ³	2,47	3,83	3,74	4,44	4,44
Гігроскопічність	Немає	Немає	Немає	Немає	Немає
Метод вирощування	TSSG	TSSG	CZ	CZ	CZ

TSSG – метод вирощування із розчину в розплаві, CZ – метод Чохральського.



а



б

Рис. 10. – Зображення порталу з функцією радіаційного детектора (а) продемонстрованого на міжнародній виставці «Безпека 2012» (м.Київ, Україна) та сцинтиляційних детекторів (б), якими він комплектується.

В цьому розділі, також, представлені результати спільної розробки з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України (м.Харків) та Інженерним центром «Імпульс» (м.Ніжин) високочутливого порталу для місць пересування пасажирських потоків на основі кристала CdWO_4 , який суміщає дві функції – металодетектора та радіаційного детектора (рис. 10а). Портал комплектуються двома сцинтиляційними детекторами з вдосконаленими характеристиками (рис. 10б), які характеризуються підвищеною ефективністю реєстрації γ -випромінювання в діапазоні 30—300 кеВ. Для реєстрації нейтронів і γ -випромінювання використовуються ті самі детектори (табл. 9). Це стало можливим в результаті попередньо розробленої технології вирощування монокристалів CdWO_4 [3*].

Таблиця 9. – Порогові чутливості порталу до радіоактивних матеріалів.

Активність, мкКі			Маса радіоактивної речовини, г			Кількість та маса детекторів
^{137}Cs	^{60}Co	^{239}Pu	^{235}U	^{238}U	^{239}Pu	
3	2	10	15	20	0,02	2 детектора, 6 кг

Одна із актуальних задач ядерної фізики пов'язана з дослідженням реакцій розпаду елементів із середини таблиці Менделєєва, які характеризуються великими періодами напіврозпаду. Зокрема представляють великий науковий інтерес пошук і визначення характеристик 2β -розпаду ізотопів $^{92,98,100}\text{Mo}$ і ^{116}Cd , α -розпаду ізотопів $^{180,186}\text{W}$ і $^{151,153}\text{Eu}$, які досліджуються методом сцинтиляційного болометра при температурах кілька мК. Один канал сцинтиляційного болометра реєструє тепло, що виділяється в результаті ядерної реакції, інший - сцинтиляційний відгук кристала. Роздільна здатність теплового каналу залежить від теплопровідності кристала, яка буде дуже чутлива до типу і концентрації дефектів. Дефекти, а саме центри забарвлення та домішки, які утворюють додаткові полоси поглинання в області люмінесценції кристалів, будуть суттєво впливати на люмінесцентні властивості кристалів, і як наслідок, на роздільну здатність сцинтиляційного каналу. Тому, в цьому розділі представлені дані про можливість дослідження кристалів CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 , $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ методом сцинтиляційного болометра. Ці кристали мають в своєму складі вказані вище ізотопи і отримані в рамках традиційних технологічних заходів та додаткових оригінальних технологічних рішень, запропонованих для вирощування монокристалів тетрагональних вольфраматів, молібдатів і подвійних боратів. Оригінальні технологічні рішення, застосовані для вирощування цих кристалів описані в розділах 1 (подвійні борати) і 4 (вольфрамати і молібдати) роботи.

При кімнатній і низьких температурах досліджені спектрально-люмінесцентні та сцинтиляційні властивості кристалів CaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 , $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$, вивчена можливість модифікації спектрально-люмінесцентних властивостей кристала PbWO_4 .

Для дослідження α -розпаду ізоотопів ^{151}Eu та 2β -розпаду ізоотопів ^{100}Mo , методом Чохральського були вирощені кристали $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ і PbMoO_4 , відповідно, та виготовлені експериментальні елементи, згідно вимогам щодо радіаційної чистоти матеріалів сцинтиляційних болометрів (Підземна лабораторія Гран Сассо, с.Асерджі, Італія).

При дослідженні кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ була визначена радіоактивна забрудненість кристала та завдяки високій роздільній здатності сцинтиляційного болометра вперше достеменно зареєстровано α -розпад ізоотопу ^{151}Eu (рис. 11).

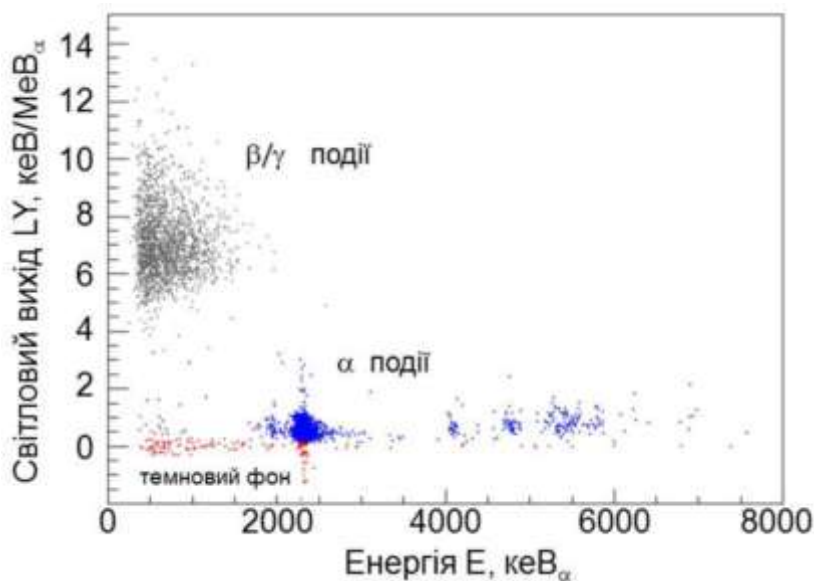


Рис. 11. – Залежність світлового виходу LY від виділеної теплової енергії E для кристала $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$.

Ідентифіковані три типу подій, які обумовлені різними ядерними реакціями та характеризуються різним світловим виходом LY.

Для зменшення концентрації радіоактивних ізоотопів та зниження радіоактивного фону методом Чохральського був вирощений кристал PbMoO_4 з використанням археологічного свинцю. Археологічний свинець не містив радіоактивний ізоотоп ^{210}Pb , який давав значний внесок в радіоактивний фон кристала. Були ідентифіковані та визначені концентрації радіоактивних ізоотопів, які присутні в якості неконтрольованих домішок. Завдяки високій роздільній здатності сцинтиляційного та теплового каналів сцинтиляційного болометра, які обумовлені високою якістю кристала, вдалося чітко розділити сигнали, обумовлені різними типами частинок, утворених внаслідок різних ядерних реакцій.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Вперше розроблені технології вирощування монокристалів складних оксидів (подвійних ортоборатів, ортованадатів, вольфраматів і молібдатів) для виготовлення елементів активних середовищ лазерних приладів, які працюють на довжинах хвиль 1,06 мкм і 1,53 мкм, показана можливість використання кристалів

$\text{Li}_6\text{Eu}(\text{VO}_3)_3$ і PbMoO_4 в якості сцинтиляційних болометрів для реєстрації ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду. Основні висновки по дисертації наступні.

1. Розроблено нову технологію вирощування монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$), в основі якій лежить ступінчатий твердофазний синтез при температурах 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C тривалістю 10-12 годин для кожного температурного інтервалу, що забезпечує отримання шихти стехіометричного складу. Продемонстрована можливість вирощування методом Чохральського чистих та активованих іонами РЗЕ (Nd, Yb, Er) монокристалів без домішкових фаз з використанням Pt або Ir тиглів і кристалізації до 70% розплаву.
2. В технології вирощування кристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) вперше здійснено повне заміщення рідкісноземельного катіона (Y або Gd) в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4$ на Nd. Методом Чохральського вирощено новий монокристал $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{VO}_3)_4$ – перспективний для мікролазерів, розшифрована його кристалічна структура.
3. На основі монокристалів подвійних ортоборатів, $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) створені нові активні елементи для лазерів з довжиною хвилі 1,53 мкм. Сумісно з Білоруським національним технічним університетом розроблені макети лазерів з параметрами: довжина хвилі 1,53 мкм, диференціальний ККД 13%, вихідна потужність до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації. Розроблено лабораторний регламент на вирощування монокристалів ортоборатів та виготовлення активних елементів для лазерів з довжинами хвиль $\geq 1,5$ мкм (додаток 1 дисертації).
4. В результаті розробленої технології вирощування вперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм при використанні активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні, а при використанні активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Nd}$ – з параметрами, що значно перевищують опубліковані в літературі при аналогічному тестуванні.
5. Вперше отримані нецентросиметричні монокристали $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ і $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Встановлено, що причиною центрів розсіювання в кристалах $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{RE} - \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}$) з нецентросиметричною кристалічною решіткою є утворення областей збагачених рідкісноземельним катіоном утворених внаслідок перерозподілу катіонів РЗЕ по кристалографічним позиціям M1-M5 із-за різниці іонних радіусів катіонів Ca та РЗЕ.
6. Показано, що ефективність генерації другої гармоніки в кристалі $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ становить 150 одиниць кварцового еталону, а для кристалів $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) – знаходиться в межах 3 - 3,5 одиниць. Для кристалів твердих розчинів $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x=1,9; 3,5; 4,9$) ефективність генерації другої гармоніки лежить в інтервалі 120-620 одиниць. Отримання нових кристалів з високою нелінійною активністю розширило номенклатуру нелінійно-оптичних матеріалів.
7. На основі кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ створені нові активні елементи для лазерів з довжиною хвилі 1,06 мкм і внутрірезонаторним подвоєнням частоти. Вперше з використанням активних елементів кристалів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні отримана лазерна

- генерація на довжині хвилі 1,06 мкм з диференціальним ККД 0,99% та 0,87% в режимі вільної генерації, відповідно, що знаходиться на одному рівні з ККД активних елементів комерційних кристалів $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ при аналогічному тестуванні з використанням лампового накачування.
8. Вперше вирощені монокристали твердих розчинів $Ca_9Y(VO_4)_{7-x}(PO_4)_x$ та досліджено їх властивості. Отримана високотемпературна модифікація $R\bar{3}c$, яка зберігається в інтервалі температур $T_{пл}-T_k$ та визначені параметри її елементарної комірки. Встановлено, що для кристала $Ca_9Y(VO_4)_3(PO_4)_4$ відсутній фазовий перехід $R\bar{3}c \rightarrow R3c$.
 9. Вирощені, вперше досліджені та ідентифіковані лінії в спектрах КР монокристалів твердих розчинів вольфрамату-молібдату свинцю $PbW_{0,5}Mo_{0,5}O_4$. Для цих кристалів і кристалів $SrWO_4$, $CaMoO_4$ отримано ВКР випромінювання першої, другої і третьої стоксових компонент.
 10. Сумісно з Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України та Інженерним центром «Імпульс» розроблено високочутливий портал для місць пересування пасажирських потоків, який суміщає дві функції – радіаційного монітора та металодетектора. Портал характеризується підвищеною ефективністю реєстрації γ - випромінювання в діапазоні 30—300 кеВ, можливістю реєстрації нейтронів і γ -випромінювання одним детектором на основі монокристалів $CdWO_4$ та можливістю дискримінації сигналів від металевих предметів і радіоактивних речовин (додаток 3 дисертації).
 11. З використанням радіаційночистих компонентів, в тому числі свинцю археологічного походження, методом Чохральського вирощені монокристали $PbMoO_4$ і $Li_6Eu(BO_3)_3$, на їх основі створено нові елементи для сцинтиляційних болометрів, які використані у фундаментальних міжнародних проектах ядерної фізики по дослідженню ядерних реакцій з великим періодом напіврозпаду. За допомогою кристала $Li_6Eu(BO_3)_3$ вперше достеменно зареєстровано α -розпад ізотопу ^{151}Eu .

СПИСОК РОБІТ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в періодичних фахових виданнях.

1. B.P.Nazarenko, V.Yu.Pedash, V.A. Tarasov, A.N. Shekhovtsov, O.V.Zelenskaya. Scintillation characteristics of LiB_3O_5 and β - BaB_2O_4 single crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2006. - V. 558. - P.P.551-553.
2. H.J. Kim, A.N. Annenkov, R.S. Boiko, O.A. Buzanov, D.M. Chernyak, J.H. Cho, F.A. Danevich, A.E. Dossovitsky, Gul Rooh, U.K. Kang, M.J. Kim, S.C. Kim, S.K. Kim, Y.D. Kim, V.V. Kobychiev, V.N. Kornoukhov, M.B. Kosmyna, S.J. Lee, J.I. Lee, J.H. Lee, S.S. Myung, B.P. Nazarenko, A.S. Nikolaiko, R.B. Podvianuk, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, J.H. So, I. Solskii, V.I. Tretyak, and A.V. Veresnukova. Neutrinoless double beta decay experiment using $CaMoO_4$ scintillation crystals // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – V. 57, №.3. – P.P.1475- 1480.

3. F.A. Danevich, B.V. Grinyov, S. Henry, M.B. Kosmyna, H. Kraus, N. Krutyak, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, B.P. Nazarenko, A.S. Nikolaiko, O.G. Polischuk, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, V.I. Tretyak, Yu.Ya. Vostretsov. Feasibility study of PbWO_4 and PbMoO_4 crystal scintillators for cryogenic rare events experiments // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2010. – V.622. – P.P. 608–613.
4. Н.Р.Крутяк, В.В.Михайлин, Д.А.Спасский, В.Н.Колобанов, М.Б.Космына, Б.П.Назаренко, В.М.Пузиков, А.Н.Шеховцов. Изменение люминесцентных свойств монокристаллов PbWO_4 , легированных PbF_2 // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2012. – Т.79, №2. – С.С.228-235.
5. M.V.Dobrotvorskaya, Yu.N.Gorobets, M.B.Kosmyna, P.V.Mateichenko, B.P.Nazarenko, V.M.Puzikov, A.N.Shekhovtsov. Growth and characterization of $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{VO}_4)_7$ crystals (Ln = Y, La, or Gd) // *Crystallography Reports*. - 2012. - V.57, №7. - P.P. 86-88.
6. T.T.Basiev, M.E.Doroshenko, S.N.Smetanin, M.Jelinek, Jr., V.Kubecek, H. Jelinkova, A.N.Shekhovtsov, M.B.Kosmyna. Multi-wave SRS oscillation in PbMoO_4 and $\text{PbMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$ crystals under 18 picosecond laser pumping // *Laser Physics Letters*. – 2012. – V9, №12. – P.P.853–857.
7. M.B.Kosmyna, B.P.Nazarenko, V.M.Puzikov, A.N.Shekhovtsov, A.S.Yasukevich, N.V.Kuleshov, A.E.Gulevich, M.P.Demesh, N.V.Gusakova. Growth and spectroscopy of new laser crystals $\text{Ca}_{10}\text{Yb}_{0.3}\text{K}_{0.1}(\text{VO}_4)_7$ // *Functional Materials*. – 2012. – V.19, №4. – P.P.552–554.
8. M.B.Kosmyna, B.P.Nazarenko, V.M.Puzikov, A.N.Shekhovtsov. Development of growth technologies for the photonic single crystals by the Czochralski method at Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine // *Acta Physica Polonica A*. – 2013. – V.123, №2. – P.305-313.
9. P.A.Loiko, A.S.Yasukevich, A.E.Gulevich, M.P.Demesh, M.B.Kosmyna, B.P.Nazarenko, V.M.Puzikov, A.N.Shekhovtsov, A.A.Kornienko, E.B.Dunina, N.V.Kuleshov, K.V.Yumashev. Growth, spectroscopic and thermal properties of Nd-doped disordered $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ and $\text{Ca}_{10}(\text{Li/K})(\text{VO}_4)_7$ laser crystals // *J. Luminescence*. - 2013. – V.137. – P.P.252-258.
10. N.Casali, S.S.Nagorny, F.Orio, L.Pattavina, J.W.Beeman, F.Bellini, L.Cardani, I.Dafinei, S.Di.Domizio, M.L.Di.Vacri, L.Gironi, M.B.Kosmyna, B.P.Nazarenko, S.Nisi, G.Pessina, G.Piperno, S.Pirro, C.Rusconi, A.N.Shekhovtsov, C.Tomei, M.Vignati. Discovery of the ^{151}Eu α decay. // *J. Physics G: Nuclear and Particle Physics*. – 2014. – V.41. – 075101 (8 p).
11. М.П.Демеш, Н.В.Гусакова, А.С.Ясюкевич, Н.В.Кулешов, С.В.Григорьев, Ю.А.Крот, М.Б.Космына, А.Н. Шеховцов. Применение методов Фюхтбауэра–Ладенбурга и соответствия для определения спектров сечений стимулированного испускания неодимовых лазерных сред // *Приборы и методы измерений*. – 2015. – Т.6, №2. – С.С. 211–219.

12. M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, I.O. Radchenko, A.N. Shekhovtsov. Characteristics of lasers based on binary vanadate and orthoborate single crystals with disordered structure // *Functional Materials*. – 2015. – V.22, №4. – P.P.446–449.
13. M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Behrooz, P. Romanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.P. Demesh, W. Wierzchowski, K. Wieteska, C. Paulmann. $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}^{3+}$, a promising laser material: growth, structure and spectral characteristics of a Czochralski-grown single crystal // *J. Crystal Growth*. – 2016. - V.445. - P.P.101–107.
14. M.P. Demesh, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, V.A. Orlovich, I.A. Khodasevich, W. Paszkowicz, A. Behrooz. Growth and spectroscopic properties of $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$ single crystal // *Optical Materials*. – 2016. – V.60. – P.P.387-393.
15. I.A. Khodasevich, S.V. Voitikov, V.A. Orlovich, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov. Raman spectra of crystalline double calcium orthovanadates $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) and their interpretation based on deconvolution into Voigt profiles // *J. Applied Spectroscopy*. – 2016. – V.83, №4. – P.P.555-561.
16. G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, A.A. Brykovskiy, V.B. Rybakov, Yu.N. Gorobets, A.N. Shekhovtsov, A. Cousson. Structural investigation of $\text{Pb}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ solid solutions via X-ray and neutron diffraction // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – V.78. – P.P.134-140.
17. V.N. Baumer, L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov. Influence of growth conditions on chemical composition and properties of borate crystals for laser application // *Functional Materials*. – 2016. – V.23, №4. – P.P.546–551.
18. P.A. Popov, S.A. Skrobov, A.V. Matovnikov, M.B. Kosmyna, V.M. Puzikov, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, A. Behrooz, W. Paszkowicz, I.A. Khodasevich, N.N. Shereshovets, S.V. Voitikov, V.A. Orlovich. Thermal conductivity investigation of $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) and $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) single crystals // *Int. J. Thermophysics*. – 2017. - V.38:10. – 13 p.
19. L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Sulich, J. Z. Domagała, P.A. Popov, S.A. Skrobov. Crystal growth and glass-like thermal conductivity of $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}$) single crystals // *Crystals*. – 2017. - V.7:88. – 9 p.
20. M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, S.M. Aksenov, D.A. Spassky, A.V. Mosunov, S.Yu. Stefanovich. Novel laser crystals in $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7-x(\text{PO}_4)_x$ mixed system // *J. Alloys and Compounds*. – 2017. – V.708. - P.P.285-293.
21. M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, I.A. Khodasevich, S.V. Voitikov, V.A. Orlovich. Growth of SrWO_4 and CaMoO_4 single crystals and their characterization by means of Raman spectroscopy // *Functional Materials*. – 2017. - V.24, №4. – P.P.635-639.
22. П.А. Попов, С.А. Скробов, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, К.А. Субботин, Л.И. Ивлева, В.Н. Шлегель, М.Б. Космына, А.Н. Шеховцов. Исследование теплопроводности кристаллов вольфраматов // *Кристаллография*. – 2018. – Т.63, №1. – С.С. 122–127.
23. B.I. Lazoryak, D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, S.Yu. Stefanovich, E.A. Fortalnova, O.V. Baryshnikova, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov. Pure, lithium- or magnesium-

- doped ferroelectric single crystals $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: cation arrangements and phase transitions // *Zeitschrift fur Kristallographie*. – 2018. – V.233, №7. – P.P.453–462.
24. K.M. Kosyl, W. Paszkowicz, O. Ermakova, D. Włodarczyk, A. Suchocki, R. Minikayev, J.Z. Domagala, A.N. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, C. Popescu, F. Fauth. Equation of State and Amorphization of $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ (R = La, Nd, Gd): A Combined High-Pressure X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy Study // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – V.57(21). – P.P. 13115–13127.
25. B. Lazoryak, D. Deyneko, S. Aksenov, V. Grebenev, S. Stefanovich, K. Belikov, M. Kosmyna, A. Shekhovtsov, A. Sulich, W. Paszkowicz. Influence of lithium and magnesium on the real structure and dielectric properties of $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ single crystals // *CrystEngComm*. – 2018. – V.20 – P.P.6310-6318.
26. A. Sulich, J.Z. Domagala, J. Härtwig, A.N. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, L.V. Gudzenko, W. Paszkowicz. Nature and spatial distribution of extended defects in Czochralski-grown $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd) orthoborate single crystals // *J. Physics D: Applied Physics*. – 2019. – V.52. – 055102. – 13 p.
27. D.V. Deyneko, D.A. Petrova, S.M. Aksenov, S.Yu. Stefanovich, O.V. Baryshnikova, S.S. Fedotov, P.C. Burns, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, B.I. Lazoryak. Ferroelectricity, ionic conductivity and structural paths for large cations migration in $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ single crystals, $x = 1.9, 3.5, 4.9$ // *CrystEngComm*. – 2019. – V.21 – P.P.1309-1319.
28. K.N. Gorbachenya, R.V. Deineka, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, A.N. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, N.V. Kuleshov. Er, Yb: $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE=Y, Gd) – novel 1.5 μm laser crystals // *Devices and Methods of Measurements* – 2019. - Vol. 10, №. 1. – P. 14–22.

Патенти.

29. Ю.О. Бороденко, Б.В. Гриньов, М.Б. Космина, Б.П. Назаренко, Є.М. Селегенєв, О.М. Шеховцов. Радіаційний індикатор для місць пересування пасажирських потоків // Патент 23763, Бюл. №19, опубл. 10.10.12.
30. М.Б. Космина, Б.П. Назаренко, В.М. Пузіков, О.М. Шеховцов. Кристалічний матеріал для активних елементів лазерів ближнього ІЧ діапазону з дискретним перестроюванням частоти на основі ортованадату кальцію, активованого неодимом // Патент №105337, Бюл. №8, опубл. 25.04.14.
31. М.Б. Космина, Б.П. Назаренко, В.М. Пузіков, О.М. Шеховцов. Спосіб отримання кристалічного матеріалу на основі рідкісноземельного ортованадату кальція та лантана, активованого неодимом // Патент 99224, Бюл. №10, опубл. 25.05.15.
32. Л.В. Гудзенко, М.Б. Космина, І.О. Радченко, О.М. Шеховцов. Спосіб отримання монофазної шихти для вирощування монокристалів подвійних рідкісноземельно – кальцієвих ортоборатів // Патент №113816, Бюл. №5, опубл. 10.03.17.

Коллективні монографії.

33. В.М. Пузіков, Ю.А. Загоруйко, В.К. Комарь, М.Б. Космына, Н.О. Коваленко, А.Н. Шеховцов, Б.П. Назаренко. Новые материалы для фотоники на основе сложных оксидов и соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. // В сб. Кристаллические материалы для оптики и электроники. Под ред. В.М. Пузикова. Харьков: ИМК, 2012. – С.С.476-543.

34. М.Б.Космина, О.М.Шеховцов, І.А.Ходасєвіч, С.В.Войтіков, В.А.Орлович, М.В.Кулешов, В.Е.Кисіль, К.М.Горбаченя. Нові лазерні і нелінійно-оптичні середовища на основі кристалів подвійних боратів і твердих розчинів вольфраматів і молібдатів // Анотований збірник проектів спільного конкурсу ДФФД-БРФФД. – 2018. – Київ. Академперіодика. – С.С.130-139.

Праці конференцій.

35. A.N.Levchenko, V.B.Tyutyunnik, I.M.Pritula, A.V.Kosinova, A.N. Shekhovtsov, A.L. Babarika, K.O. Govina, L.I. Babarika, V.V.Chizhov, O.T.Nikolov, M.B. Kosmyna. Microwave dielectric properties of some laser crystals // Proceeding of 4 International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL 2008), Ukraine, Alushta, 29 Sept. – 4 Oct., 2008. - P.P.413-415.

36. М.В.Космына, Р.В.Матеиченко, В.Р.Назаренко, В.М.Пузиков, А.Н.Шеховтсов, W.Paszkwicz, O.Ermakova, P.Romanowski, A.S.Yasukevich, N.V.Kuleshov, V.E.Kisel, A.E.Gulevich, M.P.Demesh. Characterization of pure and Yb - doped $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ single crystals // Proceeding of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2012) Lviv, Ukraine. – 2012. – P.P.19-20.

37. V.N. Baumer, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, I.O. Radchenko, A.N. Shekhovtsov. Peculiarities of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal growth // Proceeding of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2014). Lviv, Ukraine. – 2014. – P.P.145-146.

38. V.N. Baumer, M.B.Kosmyna, P.V.Mateichenko, B.P.Nazarenko, V.M.Puzikov, I.Ogorodnyk, N.Slobodyanik, A.N.Shekhovtsov, N.Strutynska, I.Zatovsky. Growth, structure and characterization of solid solution $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ single crystals // Proceeding of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE-2014). Lviv, Ukraine. – 2014. – P.P.22-23.

39. S. Nagorny, L. Pattavina, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, S. Nisi, L. Pagnanini, S. Pirro, K. Schäffner, A.N. Shekhovtsov. $^{\text{arch}}\text{PbMoO}_4$ scintillating bolometer as detector to searches for the neutrinoless double beta decay of ^{100}Mo // J. Physics: Conf. Ser. – 2017. – V.841. – 012025.

40. М.В.Космына, А.Н.Шеховтсов. New materials based on binary borates for diode pumped lasers // Materials of International Scientific and Technical Conference “Laser Technologies. Lasers and Their Application”, Ukraine, Truskavets, 7-9 June. – 2017. - P.44-46.

41. Wojciech Paszkowicz, Alexei Shekhovtsov, Miron Kosmyna, Pavel Loiko, Elena Vilejshikova, Roman Minikayev, Przemysław Romanowski, Wojciech Wierzchowski, Krzysztof Wieteska, Carsten Paulmann, Ekaterina Bryleva, Konstantin Belikov, Andrew Fitch. Structure and thermal expansion of $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$: A combined powder diffraction and dilatometric study of a Czochralski-grown crystal // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2017. – V.411. – P.P.100–111.

Тези доповідей.

42. М.В.Космына, В.Р.Назаренко, В.М.Пузиков, А.Н.Шеховтсов. Peculiarities of lead molybdate crystal growth doped by Nd // Abstracts Book of International Conference “Functional Materials”, Ukraine, Partenit, 3-8 October. – 2005. - P.244.

43. В.Н. Колобанов, Н.Р. Крутяк, В.В. Михайлин, Д.А. Спасский, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов. Люминесцентные свойства кристаллов $PbWO_4$, легированных фтором и барием // Тезисы докладов международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», Украина, Харьков, 16-21 ноября. – 2008. – С.67.
44. N.R. Krutyak V.V. Mikhailin D.A. Spasskiy V.N. Kolobanov Yu.N. Gorobets M.B. Kosmyna, V.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov M. Pashkovsky Modification of the optical and luminescence properties of $PbWO_4$ doped with PbF_2 and BaF_2 properties // Abstracts Book of International Workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE-2009)”, Ukraine, Lviv, 22–26 June. – 2009. – P.104.
45. N.R. Krutyak V.V. Mikhailin D.A. Spasskiy Yu.N. Gorobets M.B. Kosmyna, V.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov Characterization of $PbWO_4:(PbF_2, BaF_2)$ single crystals // Abstracts Book of 7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, Poland, Kraków, 12-17 July. – 2009. – P. 152.
46. Ю.Н. Горобец, М.В. Добротворская, М.Б. Космына, П.В. Матейченко, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, А.Н. Шеховцов. Выращивание и изучение центров окраски в кристаллах $Ca_9Ln(VO_4)_7$ ($Ln - Y, La, Gd$) // Тезисы докладов XIV Национальной конференции по росту кристаллов, Россия, Москва, 6-10 декабря. – 2010. - Т.1. - С.352.
47. Ю.М. Горобець, М.Б. Космина, П.В. Матейченко, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, О.М. Шеховцов. Вирощування та дослідження елементного складу кристалів $Ca_9Ln(VO_4)_7$ ($Ln - Y, La, Gd$) і $Ca_{10}Me(VO_4)_7$ ($Me - Li, Na, K$) // Тези доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції «Лазерні технології. Лазери та їх застосування», Україна, Трускавець, 21-24 червня. – 2011. – С.57.
48. А.Н. Шеховцов, М.Б. Космына, П.В. Матейченко, Б.П. Назаренко, В.М. Пузиков, П.А. Лойко, А.С. Ясюкевич, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, К.В. Юмашев, А.Е. Гулевич, М.П. Демеш. Выращивание и свойства монокристаллов $Ca_9La(VO_4)_7:Nd$ // Тезисы докладов конференции стран СНГ по росту кристаллов, Украина, Харьков, 1-5 октября. – 2012. – С.9.
49. М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, А.Н. Шеховцов, Ю.А. Бороденко, В.А. Тарасов, Е.М. Селегенов, А.В. Диденко. Детекторы на основе вольфрамата кадмия для радиационных мониторов и спектрометров // Тезисы конференции стран СНГ по росту кристаллов, Украина, Харьков, 1-5 октября. – 2012. – С.191.
50. Ю.А. Бороденко, В.В. Белогуб, Б.В. Гринев, А.В. Диденко, Е.М. Селегенов, В.А. Тарасов, М.Б. Космына, Б.П. Назаренко, А.Н. Шеховцов, И.А. Еленич, Б.А. Репешко. Разработка стационарного металлодетектора-радиационного монитора // Тезисы докладов 3 международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», Россия, Дубна, 19-23 ноября, 2012. – С.С. 70-71.
51. M.B. Kosmyna, V.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Behrooz, P. Romanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.P. Demesh, W.

- Wierzchowski, K. Wieteska, C. Paulmann. New $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ laser host: growth and properties Book of Abstracts of 17 International Conference on Crystal growth and Epitaxy, Poland, Warsaw, 11-16 August, 2013. - P.440.
52. L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, W. Paszkowicz, A.N. Shekhovtsov, A. Behrooz, M. Białogłowski. Growth and characterization of disordered double borate laser hosts // Abstracts Book of the 5th International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics, Poland, Warsaw, 3-7 April. – 2016. - P.42.
53. L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, K.N. Gorbachenya, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, W. Paszkowicz, A. Sulich, J.Z. Domagała. Growth and characterization of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er},\text{Yb}$ laser crystal // Abstracts Book of International Conference «Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017)», Ukraine, Lviv 28 May – 3 June. – 2017. - P.28.
54. Wojciech Paszkowicz, Damian Trzybiński, Krzysztof Woźniak, Tatiana Zajarniuk, Andrzej Szewczyk, Adrian Sulich, Jarosław Z. Domagała, Aleksey N. Shekhovtsov, Miron B. Kosmyna. Structure and specific heat of $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ // Abstracts Book of International Conference E-MRS-2017, Poland, Warsaw, 14-19 September. – 2017. - P.148.
55. A. Sulich, J.Z. Domagała, J. Harwig, W. Paszkowicz, A. Shekhovtsov, M.B. Kosmyna. Defect Structure Characterization of Czochralski Grown $\text{Ca}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_4$ (RE=Y,Gd) Single Crystals // Abstracts Book of International Conference E-MRS-2017, Warsaw, 14-19 September. – 2017. - P.147.
56. K. Gorbachenya, V. Kisel, A. Yasukevich, R. Deineka, A. Shekhovtsov, M. Kosmyna, N. Kuleshov. Spectroscopy and diode-pumped laser operation of $\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE=Y, Gd) laser // Abstracts Book of 8th EPS-QEOD Europhoton Conference, Spain, Barcelona, 2 -7 September, 2018. – P.37.

АНОТАЦІЯ

Шеховцов О.М. Технології отримання монокристалів боратів, ванадатів, вольфраматів та молібдатів для активних елементів лазерів з довжинами хвиль 1,06 і 1,5 мкм. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. – Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, 2019.

Розроблена нова технологія вирощування монокристалів подвійних ортоборатів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Y, Gd), в основі якій лежить ступінчатий твердофазний синтез при температурах 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C тривалістю 10-12 годин для кожного температурного інтервалу, що забезпечує отримання шихти стехіометричного складу. Продемонстрована можливість вирощування методом Чохральського чистих та активованих іонами РЗЕ (Nd, Yb, Er) монокристалів без домішкових фаз з використанням Pt або Ir тиглів і кристалізації до 70% розплаву. Вперше здійснено повне заміщення рідкісноземельного катіона (Y або Gd) в кристалах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ на Nd. Вирощено

новий монокристал $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, розшифрована його кристалічна структура. Вперше отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм при використанні активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні, а при використанні активних елементів кристала $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ – з параметрами, що значно перевищують опубліковані в літературі при аналогічному тестуванні. На основі монокристалів $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd}$) створені нові активні елементи для лазерів з довжиною хвилі 1,53 мкм та сумісно з Білоруським національним технічним університетом розроблені макети лазерів з параметрами: довжина хвилі 1,53 мкм, диференціальний ККД 13%, вихідна потужність до 0,5 Вт в режимі безперервної генерації.

Вперше розроблена технологія вирощування кристалів подвійних ортованадатів, які не містять центрів розсіювання. Вперше при використанні активних елементів $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ та $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ при ламповому накачуванні отримана лазерна генерація на довжині хвилі 1,06 мкм з диференціальним ККД 0,99% та 0,87% в режимі вільної генерації, відповідно. Вперше отримані нові нецентросиметричні монокристали $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) та $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x=1,8; 3,5; 4,9$), які розширюють номенклатуру лазерних та нелінійно-оптичних матеріалів. Для кристала твердого розчину $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ не зафіксовано фазового переходу $R\bar{3}c \rightarrow R3c$, отримана високотемпературна центросиметрична модифікація $R\bar{3}c$, яка зберігається в інтервалі температур $T_{\text{пл}}-T_{\text{к}}$, визначені параметри елементарної комірки цієї модифікації.

Вирощені, вперше досліджені та ідентифіковані лінії в спектрах КР монокристалів твердих розчинів вольфрамату-молібдату свинцю $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$. Для цих кристалів і кристалів SrWO_4 , CaMoO_4 отримано ВКР випромінювання першої, другої і третьої стоксових компонент.

Ключові слова: вирощування кристалів, метод Чохральського, лазерний кристал, нелінійно-оптичний кристал, борат, подвійний ванадат, вольфрамат, молібдат.

АННОТАЦИЯ

Шеховцов А.Н. Технологии получения монокристаллов боратов, ванадатов, вольфраматов и молибдатов для активных элементов лазеров с длинами волн 1,06 и 1,5 мкм. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.06 – технология, оборудование и производство электронной техники. – Национальный университет «Львовская политехника», г.Львов, 2019.

Разработана новая технология выращивания монокристаллов двойных ортоборатов $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd}$), в основе которой лежит ступенчатый твердофазный синтез при температурах 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C продолжительностью 10-12 часов для каждого температурного интервала, что обеспечивает получение шихты стехиометрического состава. Продемонстрирована возможность выращивания методом Чохральского чистых и

активированных ионами РЗЭ (Nd, Yb, Er) монокристаллов без примесных фаз с использованием Pt или Ir тиглей и кристаллизации до 70% расплава. Впервые проведено полное замещение редкоземельного катиона (Y или Gd) в кристаллах $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4$ на Nd. Выращен новый монокристалл $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{VO}_3)_4$, расшифрована его кристаллическая структура. Впервые получена лазерная генерация на длине волны 1,06 мкм при использовании активных элементов кристалла $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Nd}$ с ламповой накачкой, а при использовании активных элементов кристалла $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Nd}$ - с параметрами, превосходящие опубликованные в литературе при аналогичном тестировании. На основе монокристаллов $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ (RE = Y, Gd) созданы новые активные элементы для лазеров с длиной волны 1,53 мкм и совместно с Белорусским национальным техническим университетом разработаны макеты лазеров с параметрами: длина волны 1,53 мкм, дифференциальный КПД 13%, выходная мощность до 0,5 Вт в режиме непрерывной генерации.

Впервые разработана технология выращивания кристаллов двойных ортованадатов не содержащих центров рассеяния. Впервые при использовании активных элементов $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ и $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ при ламповой накачке получена лазерная генерация на длине волны 1,06 мкм с дифференциальным КПД 0,99% и 0,87% в режиме свободной генерации, соответственно. Впервые получены новые нецентросимметричные монокристаллы $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ (M - Li, Na, K) и $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ (x=1,8; 3,5; 4,9), которые расширяют номенклатуру лазерных и нелинейно-оптических материалов. Для кристалла твердого раствора $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ не зафиксировано фазового перехода $R\bar{3}c \rightarrow R3c$, получена высокотемпературная центросимметричная модификация $R\bar{3}c$, которая сохраняется в интервале температур $T_{\text{пл}}-T_{\text{к}}$, определенные параметры элементарной ячейки этой модификации.

Выращены, впервые исследованы и идентифицированы линии в спектрах КР монокристаллов твердых растворов вольфрамата-молибдата свинца $\text{PbW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$. Для этих кристаллов и кристаллов SrWO_4 , CaMoO_4 получено ВКР излучения первой, второй и третьей стоксовых компонент.

Ключевые слова: выращивание кристаллов, метод Чохральского, лазерный кристалл, нелинейно-оптический кристалл, борат, двойной ванадат, вольфрамат, молибдат.

ABSTRACT

Shekhovtsov A.N. Technologies of borate, vanadate, tungstate and molybdate single crystal production for active elements of lasers operating at 1,06 and 1,5 μm . – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Technical Sciences (the speciality 05.27.06 – technology, equipment and production of electron facilities). – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2019.

The new crystal growth technology of binary borate $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) has been developed. The technology is based on solid state synthesis at 110-140°C, 210-230°C, 450-500°C, 730-750°C for 10-12 hours for every temperature interval. These conditions supply synthesis of stoichiometric charge. The growth of pure and Nd, Yb, Er – doped crystals free of impurity phases by the Czochralski method with the use of Pt or Ir crucibles and crystallization up to 70% melt has been demonstrated. Full substitution of rare earth cations (Y or Gd) by Nd has been done and new $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ single crystal has been grown for the first time. Its crystal structure was identified. Laser operation at 1.06 μm for the active element of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ crystal under flash lamp pumping in free running mode has been demonstrated for the first time. Parameters of laser operation for the active element of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ crystal were better than published earlier and obtained under the same conditions. New active elements of $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb,Er}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) single crystals for 1.53 μm lasers have been produced. The working model of laser operating at 1.53 μm under diode pumping has been developed together with Belarusian National Technical University. The parameters of working model of laser: wavelength - 1.53 μm , slope efficiency – 13%, output power – up to 0.5 W, continuous wave operation.

The crystal growth technology of binary vanadates free of scattering centers has been developed. Laser operation at 1.06 μm for the active elements of $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ and $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$ crystals under flash lamp pumping in free running mode with slope efficiencies of 0.99% and 0.87%, respectively has been demonstrated for the first time. New single crystals $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) and $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$ ($x=1.8; 3.5; 4.9$) with non-symmetrical crystal structure have been grown for the first time. These crystals extend the range of non-linear optic materials. The $R\bar{3}c \rightarrow R3c$ phase transition was not observed for $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_3(\text{PO}_4)_4$ crystal. High temperature structure modification $R\bar{3}c$ has been obtained at room temperature and its unit cell parameters have been studied.

The lead tungstate molybdate solid solution, SrWO_4 and CaMoO_4 crystals have been grown. Raman spectra of the crystals have been studied and peaks identified. For $\text{PbW}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4$, SrWO_4 and CaMoO_4 crystals 1nd, 2nd and 3rd Stokes have been observed.

Key words: crystal growth, Czochralski method, laser crystal, non linear optic crystal, borate, binary vanadate, tungstate, molybdate.

Список цитованих джерел.

- 1*. www.laserfocusworld.com/magazines.html.
- 2*. Т.Т. Басиев. Спектроскопия новых ВКР-активных кристаллов и твердотельные ВКР-лазеры // Успехи физических наук. – 1999. – V.169, №10. – С.С.1149-1155.
- 3*. М.Б. Космина. Технології отримання оксидних монокристалів і елементів для лазерної, сцинтиляційної техніки та пристроїв оптичного запису інформації. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. – Київ, 2011. – 33 с.