

УДК 538.9

**ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ
НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И
ЛЕГИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА
СТРОНЦИЯ**

Исаев Владислав Андреевич
д.физ.-мат.н., профессор

Игнатъев Борис Владимирович
к.физ.-мат.н., доцент

Лебедев Андрей Валерьевич
инженер

Аванесов Самвел Андраникович
инженер

Плаутский Павел Геннадьевич
инженер
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

В работе получены номинально чистые и легированные Nd³⁺ монокристаллы SrWO₄ модифицированным методом Чохральского. Показан характер теплофизического поведения ростовой системы с дополнительным нагревателем для кристаллов с различным светопропусканием. Исследовано распределение ионов Nd³⁺ вдоль полученных кристаллов, эффективный коэффициент распределения составил 0.71

Ключевые слова: ВОЛЬФРАМАТ СТРОНЦИЯ, НЕОДИМ, РОСТ КРИСТАЛЛОВ, МЕТОД ЧОХРАЛЬСКОГО, SRWO₄, КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

UDC 538.9

**PECULIARITIES OF GROWING
NOMINALLY PURE AND NEODYMIUM
DOPED STRONTIUM TUNGSTATE SINGLE
CRYSTALS**

Isaev Vladislav Andreevich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor

Ignatyev Boris Vladimirovich
Cand.Phys.-Math.Sci., associate professor

Lebedev Andrei Valeryevich
engineer

Avanesov Samvel Andranikovich
engineer

Plautskiy Pavel Gennadyevich
engineer
Kuban State University, Krasnodar, Russia

The Nd³⁺ doped and nominally pure SrWO₄ single crystals have been grown by modified Czochralski method. The nature of thermo physical behavior of the growth system with an additional afterheater for crystals with different light transmission was shown. The distribution of Nd³⁺ ions along the obtained crystals was investigated, the effective distribution coefficient was equal to 0.71

Keywords: STRONTIUM TUNGSTATE, NEODYMIUM, CRYSTAL GROWTH, CZOCHRALSKI METHOD, SRWO₄, DISTRIBUTION COEFFICIENT

Введение

Кристаллы вольфраматов стронция и бария со структурой шеелита находят широкое применение в качестве нелинейно-оптических и лазерных сред. Структура таких кристаллов допускает введение активаторных ионов Nd³⁺ в концентрациях, достаточных для получения лазерной генерации на длинах волн 1030-1085 нм и 1310-1360 нм с низким порогом накачки и высокими мощностями излучения, как в импульсном, так и непрерывном режиме при комнатной температуре [1]. Кроме того, масштабные исследования эффекта вынужденного комбинационного

рассеяния (ВКР) в данных кристаллах показали перспективность их использования в качестве ВКР-активных сред, благодаря упорядоченной структуре, отсутствию уширения ВКР-линии и, как следствие, высокой интегральной интенсивности ВКР [2]. Возможность одновременной генерации на ионах Nd^{3+} и ВКР-преобразования в одном кристалле, позволяет создавать конструктивно компактные устройства с расширенным набором длин волн излучения, обладающие высокой стабильностью [3]. Тем не менее, ряд трудностей, связанных, прежде всего, с технологией получения оптически качественных монокристаллов, препятствуют промышленному производству подобных лазерных систем и выводу их на рынок.

Исследования условий кристаллизации, проведенные к настоящему времени, позволили выявить ряд факторов, оказывающих критическое влияние на качество растущего слитка. Установлено, что оптическая неоднородность и механические напряжения в кристаллах, ведущие к растрескиванию, связаны с температурными градиентами в зоне роста и условиями послеростового отжига, центры рассеяния и инородные включения возникают при нарушении стехиометрии состава, а так же в связи с присутствием дополнительных примесей в исходной шихте. Метод Чохральского (и его модификации) позволяет тонко контролировать условия роста кристалла (поддерживать заданный диаметр, скорость кристаллизации слитка, формировать требуемое тепловое поле в зоне роста) и является наиболее приемлемым в силу вышеуказанных особенностей выращивания молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов. Исследования [4,5] показали наличие возможности получения крупных монокристаллов высокого оптического качества, однако задача поиска и создания оптимальных тепловых условий выращивания выглядит нетривиальной. Связано это с необходимостью поддержания высоких температурных градиентов на границе кристалл-

расплав (порядка 100 °С/см), обеспечивающих устойчивый рост и, вместе с тем, минимальных – в зоне растущего кристалла (не более 10 °С/см), для предотвращения его разрушения.

В [6] нами предложена методика выращивания монокристаллов вольфрамата бария модифицированным методом Чохральского с применением дополнительного нагревателя сопротивления в зоне растущего кристалла, описан способ подбора оптимальных параметров ростовой системы и получены крупные (до Ø20×110 мм) кристаллы высокого оптического качества. В настоящей работе, с использованием указанной методики, получены кристаллы вольфрамата стронция – номинально чистые и легированные ионами Nd³⁺, изучены особенности их роста и спектроскопические характеристики.

Методики экспериментов

Исходные реактивы SrCO₃, WO₃, Nd₂O₃, Nb₂O₅ квалификации ОСЧ подвергались предварительной сушке при 350 °С в течение 5 часов, затем навешивались в заданных пропорциях (составы приведены в таблице 1) и перемалывались в шаровой мельнице 24 часа. Для компенсации испарения оксида вольфрама в шихту добавлялся избыток WO₃ в количестве 1 вес.%. Далее гомогенизированная смесь синтезировалась в платиновом тигле при температуре 1200 °С в течение 6 часов, в печи сопротивления. Кристаллы выращивались методом Чохральского из платиновых тиглей в воздушной атмосфере. Скорость вытягивания составляла 3 мм/ч, скорость вращения штока – 40 мин⁻¹. Над тиглем устанавливался платиновый нагреватель сопротивления (детальное описание конструкции теплового узла изложено в [6]). Выращивание производилось на затравки, вырезанные из номинально чистых кристаллов в направлении [100]. По окончании процедуры роста, производился отрыв кристалла от расплава, отжиг в течение 2 часов и охлаждение до комнатной температуры со скоростью

150 °С/час. Полученные кристаллы были высокого оптического качества, без видимых включений и механических дефектов. Для оптических измерений из цилиндрической части полученных кристаллов (рисунок 1, а) изготавливались плоскопараллельные пластины, толщиной 3 мм, с полированными поверхностями, ориентированные параллельно плоскости (100) (рисунок 1, б). Спектры поглощения в области 400-900 нм регистрировались на спектрофотометре ЛОМО СФ-256УВИ. Монохроматор МДР-23 использовался для люминесцентных измерений. Спектральное разрешение составляло 1.2 нм. Спектры люминесценции и кинетики затухания возбуждались полупроводниковым лазером с длиной волны 808 нм в непрерывном режиме и в режиме генерации прямоугольных импульсов с частотой 100 Гц соответственно, регистрация производилась германиевым фотодиодом. Программно-аппаратный измерительный комплекс «ОСЦИГЕН» использовался для записи данных в ЭВМ.

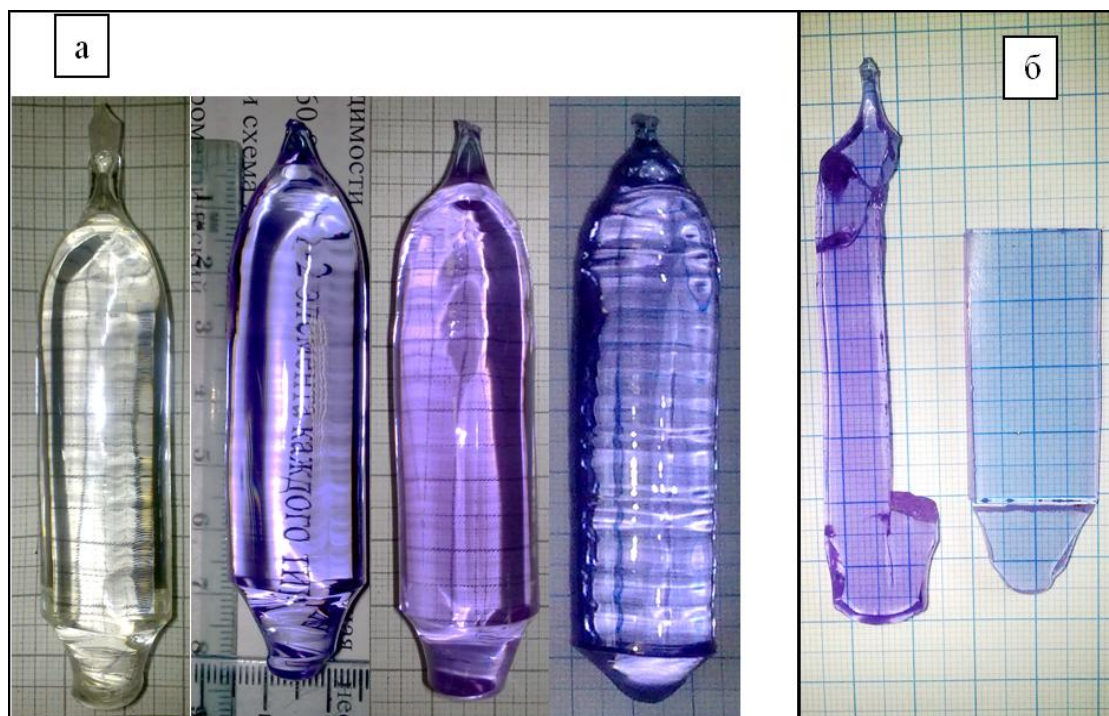


Рисунок 1. а) Кристаллы SrWO_4 №1-4 (слева направо). б) Полированные пластины, вырезанные из кристаллов №2 и №3

Таблица 1 – Составы и характеристики кристаллов

№	Состав шихты	Размеры тигля, мм	Размеры кристалла, мм	Начальная концентрация Nd^{3+} в кристалле, см^{-3}
1	$\text{SrWO}_4 + 1 \text{вес.}\% \text{WO}_3$	$\text{Ø}50 \times 30$	$\text{Ø} 22 \times 80$	-
2	$\text{SrWO}_4 + 1 \text{вес.}\% \text{WO}_3 + 1 \text{вес.}\% \text{NdNbO}_4$	$\text{Ø}50 \times 30$	$\text{Ø} 22 \times 80$	8.95×10^{19}
3	$\text{SrWO}_4 + 1 \text{вес.}\% \text{WO}_3 + 2 \text{вес.}\% \text{NdNbO}_4$	$\text{Ø}50 \times 30$	$\text{Ø} 22 \times 80$	1.78×10^{20}
4	$\text{Nd}_{0.014} \text{Sr}_{0.986} \text{Nb}_{0.014} \text{W}_{0.986} \text{O}_4 + 1 \text{вес.}\% \text{WO}_3$	$\text{Ø}75 \times 80$	$\text{Ø} 25 \times 85$	1.14×10^{20}

Для исследования распределения концентрации Nd^{3+} использовался механизм, равномерно перемещающий вырезанную параллельно оси роста пластину, относительно входной щели монохроматора. Это позволяло измерять коэффициент поглощения на заданной длине волны вдоль кристалла. В качестве источника света использовался осветитель с вольфрамо-галогенной лампой, регистратором служил кремниевый фотодиод. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Обсуждение ростовых экспериментов

В ряде работ показано, что значительное влияние на форму межфазной границы, определяющую оптическое качество получаемых слитков, оказывает величина светопропускания кристалла в спектральной области теплового излучения расплава [7,8]. Исследователи связывают степень выпуклости фронта кристаллизации с вкладом теплоотвода, осуществляющегося посредством излучения, проходящего сквозь прозрачный кристалл. В [6], при выращивании номинально чистых кристаллов BaWO_4 , нами был показан характер зависимости формы фронта кристаллизации от мощности дополнительного нагревателя, установленного над тиглем. Выяснилось, что при определенном соотношении тепловых мощностей, подводимых к системе тиглем, нагреваемым за счет индуктора, и верхним нагревателем, степень

выпуклости межфазной границы в сторону расплава оказывается минимальной. Было сделано предположение о роли дополнительного нагревателя, как компенсатора тепловых потерь, существенных в случае роста прозрачного кристалла.

В данной работе обнаружилось, что динамика формирования межфазной границы различна для случаев номинально чистых или легированных Nd^{3+} кристаллов SrWO_4 . Так, варьируя мощность верхнего нагревателя (аналогично [6]), не составляло труда подобрать оптимальный режим с минимальным прогибом фронта для неактивированного кристалла. Однако, для $\text{Nd}^{3+}:\text{SrWO}_4$, включение нагревателя и дальнейшее повышение его мощности приводило к увеличению глубины прорастания кристалла под поверхность расплава, причем, с ростом концентрации неодима, объем части слитка, погруженной в расплав, становился больше (кристалл №3, рисунок 1, а). Описанный эффект позволяют объяснить следующие рассуждения.

В процессе роста SrWO_4 температура расплава превосходит $1500\text{ }^\circ\text{C}$, и значительная часть энергии теплового излучения приходится на видимый и ближний ИК диапазон (по закону смещения Вина, для $1500\text{ }^\circ\text{C}$ положение максимума - $1.6\text{ }\mu\text{m}$). Наличие в указанной спектральной области интенсивных полос поглощения неодима (рисунок 2) снижает лучистый теплообмен через кристалл, и, по-видимому, тепловое излучение верхнего нагревателя в относительно большей степени поглощается свободной поверхностью расплава, нежели его областью под кристаллом, создавая переохлаждение под фронтом кристаллизации.

Другой возможностью влияния на форму межфазной границы представляется варьирование геометрических размеров тигля. В связи с использованием индукционного нагрева, нагревателем является сам тигель, а тепловая мощность, необходимая для поддержания расплава заданной температуры, пропорциональна объему наплавляемого

содержимого. Следовательно, при использовании тигля большего объема (и большего количества расплава), для сохранения требуемого температурного поля в зоне растущего кристалла, баланс мощностей, подводимых к системе тиглем и верхним нагревателем, смещается в сторону тигля. На рисунок 1, а показаны монокристаллы $\text{Nd}^{3+}:\text{SrWO}_4$, выращенные из тиглей $\text{Ø}50 \times 30$ мм (№2 и №3) и $\text{Ø}75 \times 80$ мм (№4) с массами расплава 200 г и 1700 г соответственно. Видно, что при использовании тигля большего объема, выпуклость межфазной границы заметно снижается. Таким образом, ростовая система, предложенная в [6], позволяет получать как номинально чистые, так и активированные неодимом кристаллы SrWO_4 высокого качества при соответствующем подборе размеров тигля и мощности дополнительного нагревателя.

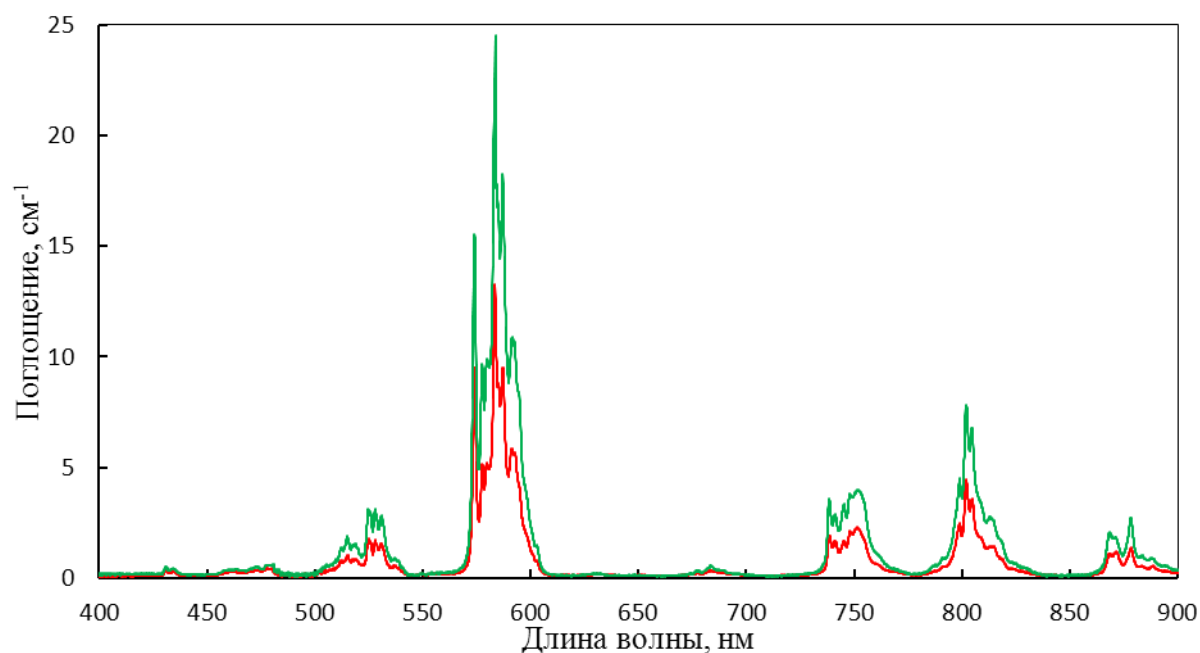


Рисунок 2. Спектры поглощения $\text{Nd}^{3+}:\text{SrWO}_4$ с концентрацией неодима в расплаве 1 вес.% (красная линия) и 2 вес.% (зеленая линия)

Оптические исследования

Авторами [9,10] показано, что для вольфраматов и молибдатов щелочноземельных металлов со структурой шеелита наиболее эффективным способом легирования трехзарядными ионами

редкоземельных элементов является параллельное замещение, когда Ln^{3+} замещает щелочноземельный металл с зарядом $2+$, а шестизарядный катион замещается $5+$ ионом (V^{5+} , Nb^{5+} или Ta^{5+}), сохраняя, таким образом, электронейтральность матрицы. В данной работе активаторная примесь вводилась в виде соединения NdNbO_4 .

При выращивании кристаллов методом Чохральского, как правило, физика процесса кристаллизации приближена к следующим условиям, впервые сформулированным Пфанном [11]: а) отсутствие диффузии в твердой фазе, б) однородность концентраций компонентов в жидкости (реализуется, если скорость диффузии компонентов в расплаве много больше скорости кристаллизации), в) постоянство эффективного коэффициента распределения примеси (справедливо для малых концентраций примеси, при постоянстве условий проведения процесса, таких как скорость роста и условия перемешивания расплава). В силу указанных допущений, распределение примеси в растущем кристалле подчиняется уравнению Галливера:

$$C = C_0(1 - g)^{K_{eff}-1}, \quad (1)$$

где C – концентрация примеси в твердой фазе в зависимости от доли g закристаллизовавшегося вещества, K_{eff} – эффективный коэффициент распределения примеси, C_0 – начальная концентрация примеси. В случае, когда в роли примеси выступают оптически-активные ионы (Nd^{3+} в нашем случае), коэффициент поглощения на переходах оптических центров пропорционален их концентрации. Следовательно,

$$\frac{k}{k_0} = \frac{C}{C_0} = (1 - g)^{K_{eff}-1}, \quad (2)$$

где k – коэффициент поглощения на фиксированной длине волны оптического перехода Nd^{3+} в зависимости от g , k_0 – коэффициент поглощения в начале кристалла. На цилиндрическом участке кристалла:

$$g = \frac{\pi D^2 l \rho}{4(m_0 - m_c)}, \quad (3)$$

где D – диаметр кристалла длиной l , ρ – плотность кристалла, m_0 – начальная масса расплава, m_c – масса конической части кристалла. Выражение (3) связывает долю закристаллизовавшегося вещества с длиной кристалла.

На рисунке 3 представлены распределения $\frac{C}{C_0}$, измеренные вдоль пластин, вырезанных из цилиндрической части кристаллов (точки) на длине волны 805 нм (переход ${}^4I_{9/2} - {}^4F_{5/2}$) и аппроксимации данных распределений выражением (2) (линии). Удовлетворительное согласие экспериментальных данных с теоретическими кривыми говорит о правомерности использования описанного подхода для оценки K_{eff} в исследуемых образцах. Из рисунка видно, что для концентраций NdNbO₄ 1 и 2 вес.% в расплаве, коэффициент распределения остается постоянным, насколько позволяет судить применяемый подход, и в данных условиях кристаллизации составляет 0.71. С учетом полученного K_{eff} , рассчитанные начальные концентрации неодима в кристаллах приведены в таблице 1.

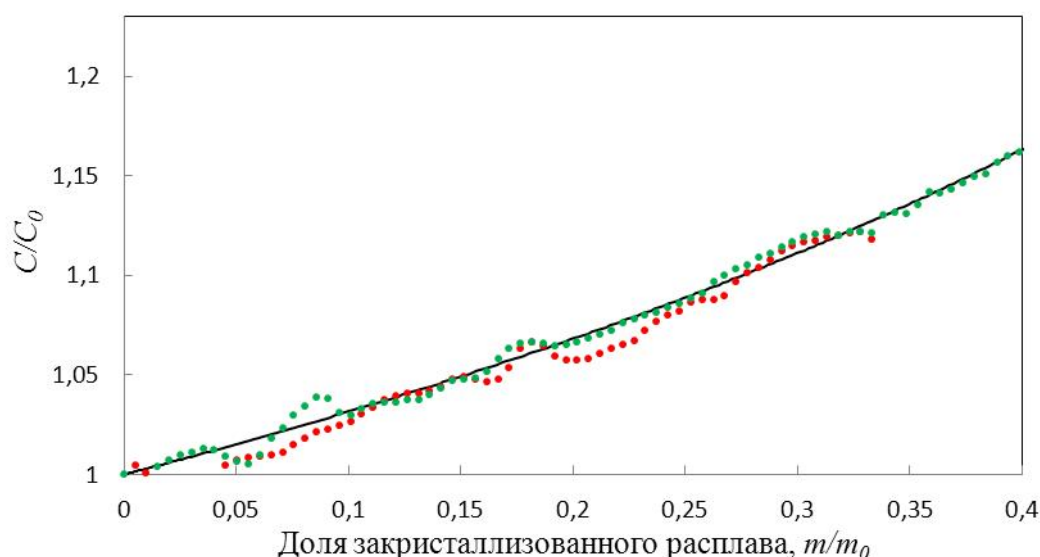


Рисунок 3. Зависимость отношения C/C_0 от доли закристаллизованного расплава с начальной концентрацией неодима 1 вес.% (красные точки) и 2 вес.% (зеленые точки). Линия – аппроксимация экспериментальных данных выражением (2)

На рисунке 4 показан спектр люминесценции Nd³⁺:SrWO₄. Следует отметить отсутствие сколь угодно заметных различий в формах контуров

полос для кристаллов с различной концентрацией неодима (на рисунке не приведены). Кинетики затухания люминесценции (рисунок 5) имеют экспоненциальный характер. Времена жизни составили 202 и 183 мкс для кристаллов с концентрацией Nd^{3+} 8.95×10^{19} и $1.78 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответственно, что свидетельствует о наличии незначительного концентрационного тушения люминесценции.

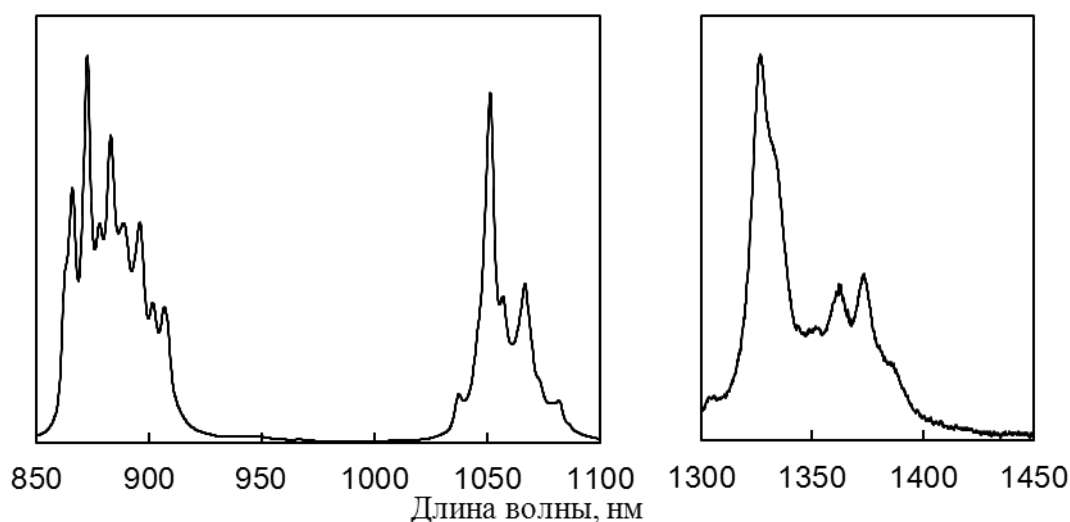


Рисунок 4. Спектр люминесценции $\text{Nd}^{3+}:\text{SrWO}_4$ с концентрацией неодима $1.78 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$

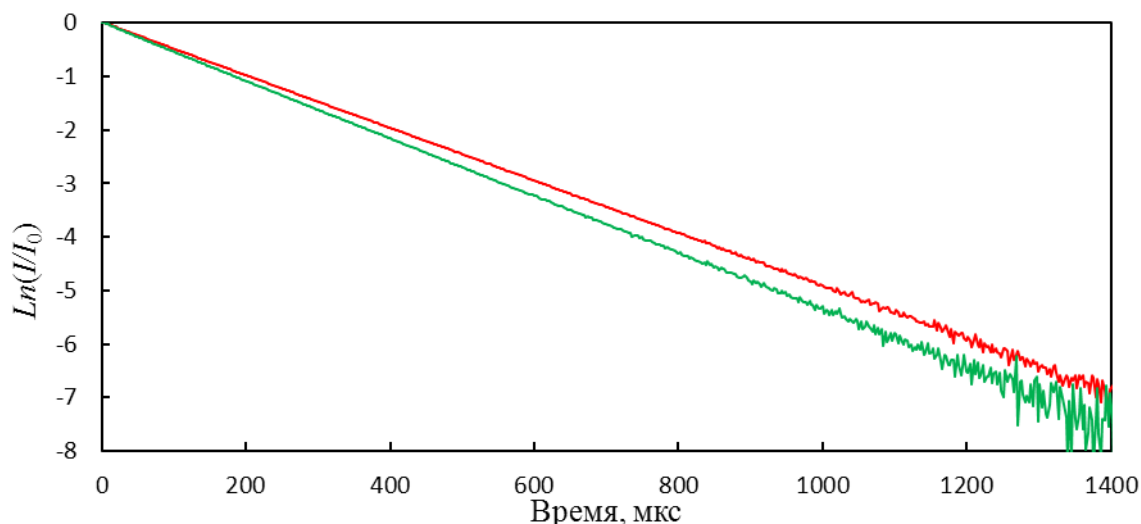


Рисунок 5. Кинетики затухания люминесценции $\text{Nd}^{3+}:\text{SrWO}_4$ на 1060 нм для концентрации неодима $8.95 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (красная линия) и $1.78 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (зеленая линия)

Выводы

С использованием оригинальной методики получены номинально чистые и легированные Nd^{3+} монокристаллы SrWO_4 высокого оптического качества. Анализ условий выращивания показал, что при использовании расположенного над тиглем дополнительного нагревателя, снижение светопропускания кристаллов в спектральной области теплового излучения расплава, связанное с введением активаторных ионов Nd^{3+} , приводит к увеличению прогиба межфазной границы в сторону расплава. Варьирование баланса мощностей, подводимых к системе дополнительным нагревателем и тиглем, путем подбора размеров тигля, позволило оптимизировать форму фронта кристаллизации, сохраняя требуемые температурные градиенты в зоне растущего кристалла. Установлено, что в полученных кристаллах распределение ионов Nd^{3+} , вплоть до концентрации 2 вес.% в расплаве, подчиняется уравнению Галливера, при этом эффективный коэффициент распределения остается постоянным и составляет 0.71. Обнаружено незначительное тушение люминесценции при концентрации ионов неодима $1.78 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.513.11.3080).

Литература

- [1] Kaminskii A.A. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes, Laser Science & Technology Series (Florida,USA: CRP Press Inc,1996).
- [2] Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Ивлева Л.И., Осико В.В., Космына М.Б., Комарь В.К., Шульц Я., Елинкова Х. Генерационные свойства ВКР-активных кристаллов молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Nd^{3+} при селективной оптической накачке // Квантовая электроника. 2006. т. 36. № 8. с. 720-726.
- [3] Sulc J., Jelinkova H., Basiev T.T., Doroschenko M.E., Ivleva L.I., Osiko V.V., Zverev P.G. Nd:SrWO₄ and Nd:BaWO₄ Raman lasers // Opt. Mat. 2007. V. 30. P. 195–197.

- [4] Ivleva L.I., Voronina I.S., Lykov P.A., Berezovskaya L.Yu., Osiko V.V. Growth of optically homogeneous BaWO₄ single crystals for Raman lasers // J. Crystal Growth. 2007. V. 304. P. 108-113.
- [5] Chauhan A.K. Czochralski growth and radiation hardness of BaWO₄ crystals // J. Crystal Growth. 2003. V. 254. P. 418–422.
- [6] Исаев В.А. , Игнатъев Б.В. , Лебедев А.В. , Плаутский П.Г. , Аванесов С.А. Теплофизические особенности роста крупных монокристаллов вольфрамата бария для ВКР-преобразования лазерного излучения // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2012. № 2. В печати.
- [7] Xiao Qiang, Derby Jeffrey J. Heat transfer and interface inversion during the Czochralski growth of yttrium aluminum garnet and gadolinium gallium garnet // J. Crystal Growth. 1994. V. 139. P. 147-157.
- [8] Hayashi A., Kobayashi M., Jing C., Tsukada T., Hozawa M. Numerical simulation of the Czochralski growth process of oxide crystals with a relatively thin optical thickness // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. V. 47. P. 5501-5509.
- [9] Nassau K., Loiacono G.M. Calcium tungstate - III. Trivalent rare earth substitution // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. P. 1503-1510.
- [10] Voronina I.S., Ivleva L.I., Basiev T.T., Zverev P.G., Polozkov N.M. Active Raman media: SrWO₄:Nd³⁺, BaWO₄:Nd³⁺. Growth and characterization // J. of Opt. and Ad. Mat. 2003. V. 5, № 4, P. 887 – 892.
- [11] Пфанн В. Зонная плавка. М., Мир, 1970. 366 с.