

М.Х. Ашуров, И. Нуриддинов, С.Т. Бойбобоева

Институт Ядерной Физики АН РУз., пос. Улугбек, Ташкент, 100214, Узбекистан

Введение. В настоящее время в мире кристаллы со структурой флюорита играют важную роль в квантовой электронике, отличаются изотропией свойств, высокой механической прочностью и теплопроводностью, хорошей оптической однородностью. Интерес исследователей к изучению свойств монокристаллических и нанокерамических соединений $\text{CaF}_2:\text{SrF}_2:\text{YbF}_3$ обусловлен их особым положением в качестве перспективных лазерных материалов, накачиваемых лазерными диодами, а также возможностью получения перестраиваемого лазерного излучения на их основе [1-3]. Особый интерес к нанокерамике обусловлен тем, что по сравнению с другими материалами, например, монокристаллами и стеклами, она более устойчива к различным внешним воздействиям, а по способу получения и изготовления менее трудоёмкая [4]. Изучение многочисленной литературы показывает, что исследовались в основном лазерные характеристики кристаллов $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2-\text{SrF}_2$. В связи с этим, в настоящей работе проводились сравнительные исследования структуры в монокристаллах и нанокерамике твердых растворов $\text{CaF}_2:\text{SrF}_2:\text{YbF}_3$ и влияния гамма облучения на структуру, на поверхности монокристаллов и нанокерамики.

Образцы для исследования и методика эксперимента. Для исследования использованы образцы размером $1 \times 5 \times 10$ мм³, вырезанные из булы монокристаллов и нанокерамик на основе $\text{CaF}_2:\text{YbF}_3$, монокристаллов и нанокерамик твердых растворов $\text{CaF}_2:\text{SrF}_2:\text{YbF}_3$. Кристаллы CaF_2 и твердые растворы на основе $\text{CaF}_2-\text{SrF}_2$, активированные YbF_3 , выращены методом вертикальной направленной кристаллизации, а оптическая нанокерамика получена методом горячего прессования. Все образцы были полированы до оптического качества. Образцы были облучены γ -лучами источника ^{60}Co , дозы облучения варьировали в интервале 10^5-10^8 рад, при температуре канала (30 ± 40 °С). Трехмерные изображения рельефа поверхности образцов получены на сканирующем зондовом микроскопе SPM 9700HT. Исследование проводилось в контактном режиме работы сканирующего зондового микроскопа. Для этого выбирался участок образца размером 30×30 мкм и определялось количество “пиков-выступов”, их полуширина и высота, до и после облучения γ -лучами. Исследована структура монокристаллов и нанокерамики методом рентгеновской дифракции (РФА) (Empyrean, Panalytical) в исходном и γ -облученном состояниях. Режим измерения: рентгеновское напряжение 40,0 кВ, ток 30,0 мА, диапазон сканирования $2\theta = 8^\circ-140^\circ$, скорость сканирования 2 град/мин, шаг $0,020^\circ$. Полнопрофильный анализ полученных результатов проводили по методу Ритвелда, максимальные значения рефлексов определяли с помощью программы OriginPro8.

Результаты и их обсуждение.

Оба исходных образца кристалла и керамики на основе $65\text{CaF}_2:30\text{SrF}_2:5\text{YbF}_3$ имеют кубическую структуру, представляющую фазовую группу Fm-3m. Было замечено, что интенсивности экспериментальных полос рентгенограммы, полученной с противоположных сторон кристаллического образца, отличались друг от друга. Однако в обоих случаях было обнаружено экспериментальные пики отражения с максимумами примерно $2\theta = 27.7^\circ, 31.5^\circ, 46.1^\circ, 55.01^\circ$ и 66.9° . Рефлексы малой интенсивности, наблюдаемые в области $2\theta > 85^\circ$ на одной стороне кристалла, не наблюдались на другой стороне кристалла. Интенсивности полос керамических образцов очень малы по сравнению с интенсивностью пиков в кристалле. После облучения интенсивность рефлексов уменьшалась, где в исходном состоянии интенсивности дифракционных пиков были выше; а интенсивность рефлексов возрастала, где в исходном состоянии интенсивности дифракционных пиков были ниже, при сравнении экспериментальных рентгенограмм, полученных с одной стороны кристалла сравнением с другой стороны. Максимальное значение пиков, наблюдаемых с одной стороны кристалла, смещено в сторону большего угла, а максимальное значение наблюдаемых пиков с другой стороны кристалла смещено в сторону меньшего угла. Учитывая неравномерное распределение ионов Yb^{2+} в образцах, во время вращения вдоль кристалла могут образоваться деформированные структуры, т.е. сжатый или расширенный кубик структуры. Из-за этого, параметр решетки одной стороны кристалла меньше, чем сравнением второй стороны кристалла. Но после гамма облучения интенсивность и положение рефлексов приближается друг к другу. В керамических образцах тоже наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных пиков после гамма облучения. Следует отметить, что уменьшение интенсивности пика после облучения меньше, чем в кристалле, а максимальное значение регистрируемых пиков смещено в сторону меньшего угла по сравнению с исходным состоянием.

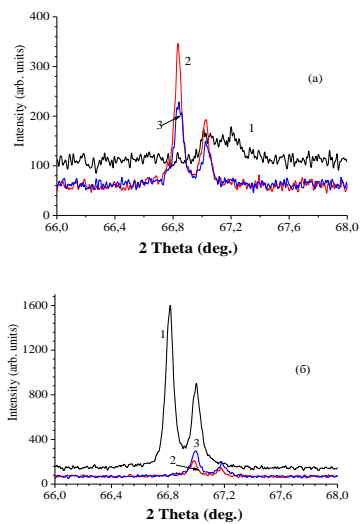


Рис. 1 Рентгенограммы образцов $\text{CaF}_2:\text{SrF}_2:\text{YbF}_3$: первая сторона кристаллов (а), вторая сторона кристаллов (б) от 66° до 68° : 1 – исходный, 2) γ - облученный дозой 10^5 рад, 3) выдержанный после облучения в течение суток

Анализ состояния поверхности монокристаллов и нанокерамики твердых растворов $\text{CaF}_2:\text{SrF}_2:\text{YbF}_3$, проведенный на сканирующем зондовом микроскопе, показал, что средняя высота шероховатостей на поверхности керамики уменьшается от $R_a=74,18$ нм (исходного) до $R_a=55,94$ нм (облученного до 10^7 рад), а на поверхности кристалла увеличивается от $R_a=5,86$ нм (исходного) до $R_a=41,06$ нм (облученного до 10^7 рад). Соотношение средней высоты бугорка шероховатостей на поверхности γ -облученного и необлученного образцов показывает, что под воздействием γ -облучения в кристалле появляется много дефектов, которые соответствуют более сильному валентному переходу $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$, связанному с уходом междоузельного фтора. Предполагается, что в нанокерамике, в отличие от монокристаллов, сильно развиты границы раздела между “зернами” и “пустотами”, которые препятствуют движению ионов фтора и повторного восстановления исходного Yb^{3+} состояния.

Литература

1. M.Sh.Akchurin, T.T.Basiev, et al. $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ laser ceramics. Opt. Mater. 2013. V. 35. P. 444–450.
2. J. Liu, C. Feng, L. B. Su, et al. Characteristics of a diode-pumped $\text{Yb}:\text{CaF}_2-\text{SrF}_2$ mode-locked laser using a carbon nanotube absorber. Laser Phys. Lett. 2013, Vol.10, pp.105806-105810.
3. T.T.Basiev, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov. Efficient laser based on $\text{CaF}_2-\text{SrF}_2-\text{YbF}_3$ nanoceramics // Optics Letters. 2008. V. 33(5). P. 521-523.
4. Doroshenko, M.E., Demidenko, A.A., Fedorov, P.P., et al., Progress in fluoride laser ceramics, Phys. Status Solidi C, 2013, vol. 10, N. 6, pp. 952–957.

6

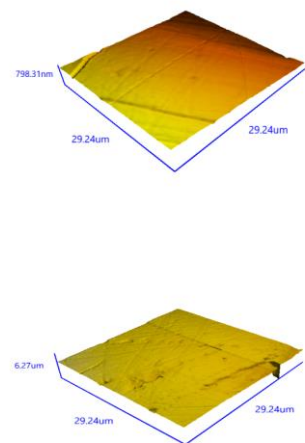


Рис. 2 Исходная 3D-топография поверхности образцов монокристалла $65\text{CaF}_2:30\text{SrF}_2:5\text{YbF}_3$ (а) и керамики (б)