

Latvijas Universitāte
Fizikas un Matemātikas fakultāte
LU Cietvielu Fizikas institūts

Disertācija

**Komplekso fluorīdu monokristālu
un nanokristālus saturošas stikla
keramikas iegūšana un to
optiskās īpašības**

Autors: Lauris Dimitročenko

Darba vadītājs: Dr. habil. phys. Uldis Rogulis

Rīga, 2007

Šis darbs ir veltīts maniem vecākiem...

Simbolu un saīsinājumu saraksts

Saīsinājums	Apraksts	Minēts
RTG	Rentgenstari	7
OxFGC	Oksifluorīdu stiklu keramika	7
IR	Infrasarkans	7
VIS	Redzamais	7
CFC	Kompleksais fluorīdu kristāls	7
LBF	Litija bārija fluorīds (LiBaF_3)	7
LYF	Litija itrija fluorīds (LiYF_4)	7
LGF	Litija gadolīnija fluorīds (LiGdF_4)	7
Re	Retzemju elements	8
NIR	Tuvējais infrasarkanais	8
UV	Ultraviolets	9
VUV	Vakuumultraviolets	9
ZBLAN	Fluorcirkonāta stikls	9
BS	Bridžmena–Stokbargera kristālu audzēšanas metode	17
Kp	Kiropulosa kristālu audzēšanas metode	19
Cz	Čohralska kristālu audzēšanas metode	19
LLF	Litija lantanoīdu fluorīdi (LiLnF_4)	22
PL	Fotoluminiscence	26
PSL	Fotostimulētā luminiscence	29
TSL	Termostimulētā luminiscence	30
PP	Parametriskā pastiprināšana	31
RS	Rezistīvs sildelements	36
FED	Fotoelektronu daudzkārtotājs	38
XRD	Rentgenstaru difrakcija	56
SEM	Skanējošais elektronu mikroskops	60

Saturs

1. Ievads	7
1.1. Pielietojumi	7
1.2. Darba motivācija un mērķis	9
2. Literatūras apskats	11
2.1. Kristālu audzēšana	11
2.1.1. Kristalizācijas veidi	11
2.1.2. Kristālu audzēšanas process	14
2.1.3. Kristālu audzēšanas metožu apskats	17
2.1.4. Fluorīdu kristālu vispārējs apraksts un to audzēšana	20
2.2. OxFGC iegūšana	24
2.3. Fluorīdu kristālu optisko īpašību apraksts	26
2.3.1. Absorbēcija un fotoluminiscence (PL)	26
2.3.2. Fotostimulētā luminiscence (PSL) un dozimetrija	29
2.4. Fluorīdu kristālu optiskās īpašības	30
2.4.1. LBF kristālu optiskās īpašības	30
2.4.2. LYF un LGF kristālu optiskās īpašības	31
2.5. OxFGC optiskās īpašības	31
2.5.1. Parametriskā pastiprināšana (PP)	31
3. Darba metodika	34
3.1. Eksperimentālās iekārtas	34
3.1.1. Kristālu audzēšanas iekārtas	34
3.1.2. Absorbēcijas mērīšanas iekārta	37
3.1.3. Luminiscences mērīšanas iekārta	38
3.1.4. Konfigurējama absorbc. un lumin. mērījumu iekārta	38
3.2. Paraugu raksturojums	39
3.2.1. Fluorīdu kristālu paraugi	39
3.2.2. Izejvielas fluorīdu kristālu iegūšanai	44
3.2.3. OxFGC paraugi	44
3.2.4. OxFGC izejvielas	47

4. Rezultāti un diskusija	48
4.1. Fluorīdu kristālu audzēšana	48
4.1.1. LBF kristālu audzēšana	48
4.1.2. LYF kristālu audzēšana	53
4.1.3. LGF kristālu audzēšana un audzēšanas parametri	56
4.1.4. Kopsavilkums	57
4.1.5. CFC leģēšana	58
4.2. OxFGC sintēze	59
4.2.1. Fluorīdu komponentu un sintēzes parametru izvēle	59
4.2.2. Konteineru materiāli	62
4.3. Fluorīdu kristālu optiskie pētījumi	64
4.3.1. F-centra optiskie pētījumi LBF kristālā	64
4.3.2. Re jonu PSL RTG apstarotam LBF kristālam	67
4.3.3. RTG apstarota LYF kristāla PL	70
4.3.4. Tīra LGF kristāla PL spektrs	72
4.3.5. Ar Ce -aktivētas OxFGC luminiscence	73
5. Kopsavilkums	75
5.1. Galvenie rezultāti	75
5.2. Secinājumi	75
5.3. Aizstāvamās tēzes	77
5.4. Nobeigums (Perspektīva)	77
5.4.1. CFC	77
5.4.2. OxFGC	78
Autora publikāciju saraksts	79
Autora konferenču tēzes	81
Literatūra	85

Anotācija

Darbā ir apkopoti komplekso fluorīdu monokristālu (**CFC**): **LiBaF₃** (**LBF**), **LiYF₄** (**LYF**) un **LiGdF₄** (**LGF**) audzēšanas un optisko pētījumu rezultāti, kā arī ir veikta virkne pētījumu, kas saistās ar oksifluorīdu stiklu keramikas (**OxFGC**) sintēzi un tās struktūras pētījumiem.

Tika izaudzēti virkne gan leģētu, gan arī neleģētu **LBF**, **LYF** un **LGF** monokristālu, lietojot Čohraļska, Bridžmena–Stokbargera un Kiropulosa kristālu audzēšanas metodes kā arī veikts to salīdzinājums. Darbā ir izstrādāti šo monokristālu audzēšanas apstākļi, kā piemēram reaktīvas atmosfēras izvēle, tīģeļmateriāli, pirms un pēcapstrāde, kā rezultātā ir iegūta optimāla **CFC** audzēšanas metodika, kas ļauj iegūt augstas kvalitātes monokristālus.

Papildus ir veikti šo kristālu optiskie pētījumi–absorbcijas un luminiscences mērījumi, kas saistīti ar **CFC** potenciālo pielietojumu jonizējoša starojuma reģistrēšanā. Optisko pētījumu rezultātā **LBF** kristālā ir iegūta absorbcijas josla, kā arī luminiscences un tai atbilstoša ierosmes josla, kas varētu būt F–centrs. Tika iegūta fotostimulācijas josla **LBF** kristālam un izskaidrots iespējamais tās rašanās mehānisms. **LYF** un **LGF** monokristālos tika novērotas vairākas absorbcijas, kā arī luminiscences un ierosmes joslas.

Darbā veikti ne tikai fluorīdu tilpuma monokristālu pētījumi, bet arī pētītas nanoizmēru fluorīdu kristālu iegūšanas iespējas stiklveida matricās, veidojot **OxFGC**. Ar skanējošo elektronu mikroskopu un Rentgenstaru difrakcijas metodēm ir veikti iegūto **OxFGC** materiālu struktūras pētījumi un ar to palīdzību ir novēroti submikronu un nano izmēru **LiF** kristāli. Darbā iegūto **OxFGC** materiālu pētījumus iespējams turpināt gan variējot sastāvu, gan arī izpētīt to pielietojumu iespējas.

Abstract

In this paper, results of crystal growing and optical research of complex fluoride single crystals (**CFC**): **LiBaF₃** (**LBF**), **LiYF₄** (**LYF**) and **LiGdF₄** (**LGF**) are presented and also research of oxyfluoride glass ceramics (**OxFGC**) synthesis and their structural investigations which are related to their structural composition.

Has been grown several doped and undoped **LBF**, **LYF** and **LGF** single crystals, by using Czochralski, Bridgeman–Stockbarger and Kiro-pulos crystal growing methods, also a comparison of these methods has been made. In this work we developed crystal growing conditions of these crystals, for example, active atmosphere, crucible materials, pre- and after-processing, in order to get optimal **CFC** growing conditions, what let us to produce high quality single crystals.

Additionally, we have made optical research of these crystals—absorption and luminescence measurements, what is related to potential **CFC** use for detecting of the ionising radiation. Results of the optical measurements show, that we obtained new absorption band, luminescence band and related excitation band of **LBF** crystal by additive colouring, which could be related to F-centre. We obtained photo stimulation band of **LBF** crystal by x-ray radiation and explained possible cause of the photo stimulation. Several new absorption, as well as luminescence and excitation bands has been observed in **LYF** and **LGF** single crystals.

The present work includes not only research on fluoride bulk crystals, but also we have investigated the possibility to obtain nano size fluoride crystals into glass matrix building the **OxFGC** as well. By using scanning electron microscope and x-ray diffraction technique we made structural research of **OxFGC** and observed nano size **LiF** crystals. Obtained results about **OxFGC** materials show large possibilities to continue varying their composition, and looking for new fields of applications.

Curriculum Vitae

Personas dati

Vārds, Uzvārds: Lauris Dimitročenko
Adrese: Krišjāņa Barona 20/22 - 8, Rīga, Latvija
Telefons: 2-9720732
E-pasts: lauris@cfi.lu.lv
Dzimšanas datums: 09.02.1977
Tautība: Latvietis
Valodas: Krievu, Angļu

Darbavietas

2000.g.–... LU Cietvielu fizikas institūts

Izglītība

2003.g.–2006.g. LU Fizikas un Matemātikas fakultāte (Studijas doktorantūrā)
2001.g.–2003.g. LU Fizikas un Matemātikas fakultāte (Maģistra grāds fizikā)
1995.g.–2001.g. LU Fizikas un Matemātikas fakultāte (Bakalaura grāds fizikā)
1992.g.–1995.g. Lielvārdes vidusskola

1. nodaļa

Ievads

Ar vien biežāk dažādās tautsaimniecības nozarēs tiek izmantots jonizējošs starojums, tāpēc tiek veicināti pētījumi, kas ir saistīti ar šī starojuma konstatēšanu, izmērīšanu, kā arī jaunu materiālu izstrādi. Jonizējoša starojuma detektori ir scintilatori un dozimetri. Scintilatori pārveido jonizējošu starojumu gaismā, kas izpaužas kā rentgenstaru (**RTG**) luminescence. Savukārt dozimetri ir materiāli, kas uzkrāj daļu no jonizējoša starojuma enerģijas, ko vēlāk ir iespējams atbrīvot un nolasīt.

Pēdējos gados aktīvi tiek veikti pētījumi, kas saistīti ar nanoizmēru daļiņām. Nanoobjektu izmēri ļauj atklāt daudz jaunas īpašības, kas ir atšķirīgas no makroobjektos novērotajām. Oksifluorīdu stiklu keramika (**OxFGC**) ir viens no materiāliem, kas var saturēt nanoobjektus. Šos nanoobjektus (nanokristāli) iespējams izmantot kā jonizējoša starojuma detektorus, gan kā gaismas transformatorus, kas pārveido infrasarkanu (**IR**) gaismu redzamā (**VIS**).

Komplekso fluorīdu kristāli (**CFC**) ir kristāli, kuru audzēšana notiek no vismaz bināras fāžu sistēmas un tā kristāliskā režģa struktūrā ietilpst vismaz divu veidu katjoni. Šajā darbā apskatītie monokristāli ir audzēti no binārām fāžu sistēmām un to kristāliskajā struktūrā ietilpst divu veidu katjoni. Tie ir **LiBaF₃** (**LBF**), **LiYF₄** (**LYF**) un **LiGdF₄** (**LGF**). Savukārt **OxFGC** sastāv no stiklveida matricas, kurā ietilpst neliela izmēra kristāli.

1.1. Pielietojumi

Scintilatori

LBF un **LGF** kristāli tiek uzskatīti par perspektīviem scintilatoru materiāliem. Pašlaik par scintilatoru materiāliem tiek lietoti vienkārši sārmu vai sārmzemju halogenīdu kristāli, kā piemēram **LiF**, **BaF₂** [1] vai arī **NaI**,

CsI [2]. Lai tiktu novērota luminiscence, parasti šie kristāli tiek leģēti ar retzemju (**Re**) elementu joniem. **Re** elementu joniem kristālā piemīt ļoti īss luminiscences dzīšanas laiks ($\tau \approx 1$ ns), kas ļauj tos izmantot par ļoti ātriem scintilatoriem. Šādus scintilatorus var lietot lielas enerģijas starojuma reģistrēšanai, kā piemēram rentgenstaru tomogrāfijā, kur iegūto attēlu var saglabāt elektroniskā veidā. Šim nolūkam ir piemēroti arī keramiski materiāli kā piemēram **OxFGC**. Keramikai ir vairākas būtiskas priekšrocības salīdzinot ar kristālu. Keramiku ir iespējams uzklāt uz lielām virsmām, kas ļoti būtiski ir **RTG** lielu ekrānu izgatavošanai, vienkāršāks sintēzes process un zemākas izmaksas.

Dozimetri

Apstarojot sārmu un sārmzemju metālu halogenīdu kristālus ar jonizējošu starojumu, tajos veidojas liels daudzums defektu, kas ir noturīgi istabas temperatūrā. Šī iemesla dēļ šajos kristālos ir iespējams uzkrāt jonizējoša starojuma enerģiju, kas ir galvenais priekšnosacījums, lai ierīce kalpotu kā dozimetrs. **LBF** un **LYF** kristālos veidojas dažādi defekti, kas pārsvarā ir krāsu centri. Šie centri ir noturīgi istabas temperatūrā, tāpēc šos kristālus var uzskatīt par perspektīviem materiāliem dozimetrijā [3]. Līdzās scintilatoriem, dozimetri ir vēl viens veids kā reģistrēt jonizējošu starojumu, sevišķi, ja starojuma dozas ir nelielas un tā iedarbība notiek ilgāku laiku. Piemēram var veikt radioloģiskus uzņēmumus [4]. Tāpat kā scintilatoriem ir iespējams veidot jonizējoša starojuma jutīgus ekrānus, no kuriem pēc tam ar lāzera palīdzību tiek iegūts elektronisks attēls. Šī iemesla dēļ ir noderīgas arī augstāk minētās **OxFGC** priekšrocības.

Lāzermatricas

Pēdējos gados saistībā ar pusvadītāju lāzerdiožu jaudas pieaugumu, nenorimst interese par optiski stimulējamiem cietvielu lāzēriem. **LYF** un **LGF** leģēti ar dažādiem **Re** joniem ir samērā jauni materiāli, kas var kalpot kā matrica **Re** jonu luminiscencei. Piemēram **GaAs** lazerdiodes, kuru luminiscences apgabals ir no $0.9 \mu\text{m}$ līdz $1.1 \mu\text{m}$ var kalpot kā optiskais stimulators **LYF** kristālam leģētam ar **Yb³⁺** joniem [5]. Šim nolūkam nepieciešams izaudzēt optiski dzidrus un viendabīgus leģētus kristālus. **OxFGC** var izmantot, lai izgatavotu tuvējā infrasarkanā (**NIR**) apgabala lāzerus ar optisko stimulāciju.

Optiskie materiāli

LBF, **LYF** un **LGF** monokristāliem ir liels aizliegtās zonas platums (fundamentālās absorbcijas rajons atrodas vakuum ultravioletā (**VUV**) daļā), tāpēc šie monokristāli var tikt izmantoti kā optiski materiāli ultravioletas (**UV**) un **VUV** gaismas apgabalam. Kā viens no iespējamajiem pielietojumiem ir lāzerlitogrāfijā, kur samazinot lāzera viļņu garumu ir iespējams uzlabot izšķirtspēju [6]. Lai optiskie materiāli būtu caurspīdīgi 100 līdz 200 nm gaismas apgabālā, ir jāiegūst relatīvi liela izmēra ($\approx 1\text{cm}^3$) augstas tīrības monokristālus.

Gaismas transformatori

Gaismas transformatori (pārveidotāji) ir vielas, kas spēj izmainīt gaismas viļņa garumu, turklāt lielāku interesi izraisa gaismas transformēšana no **IR** gaismas apgabala uz **VIS** apgabalu. Ierīces, kas pārveido gaismu, var tikt pielietotas optiskajās komunikācijās, biomedicīniskajā diagnostikā un dažādiem sensoriem vai krāsu ekrāniem [7]. **OxFGC** ir laba alternatīva kristāliem vai fluorīdu stikliem, kā piemēram fluorcirkonāta stikli (**ZBLAN**), kuri ir ķīmiski nenoturīgi un sastāv no kaitīgiem savienojumiem.

1.2. Darba motivācija un mērķis

Darba mērķis

Veikt optimālu **CFC** un **OxFGC** izgatavošanu, kā arī optisko pētījumu veikšanu, lai noteiktu to atbilstību pielietošanai jonizējošā starojuma reģistrēšanai un augstas efektivitātes gaismas transformatoru iegūšanai.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt optimālu **CFC** audzēšanas metodiku.
2. Noskaidrot **OxFGC** sintēzes pamatprincipus un nanokristālu veidošanās apstākļus.
3. Veikt **CFC** optiskos pētījumus, kas saistīti ar jaunu jonizējošā starojuma detektoru iegūšanu.
4. Veikt **OxFGC** optiskos pētījumus, lai noskaidrotu nanokristālu ietekmi uz šo materiālu.

Autora ieguldījums

Šis darbs tika izstrādāts sadarbībā ar vairākiem **LU CFI** zinātniskajiem darbiniekiem (skat. 89.lpp.).

Autora veikums šī darba rezultātu tapšanā bija visu, izņemot divu, šajā darbā apskatīto, kā arī daudzu darbā neiekļauto, **CFC** audzēšana un paraugu izgatavošana (griešana, slīpēšana, pulēšana). Iegūtajiem **CFC** paraugiem autors veicis absorbcijas, luminiscences mērījumus, kā arī apkopojis iegūtos rezultātus.

Tāpat kā **CFC**, autors ir veicis **OxFGC** sintēzi, paraugu izgatavošanu un termisko apstrādi nanokristālu iegūšanai, lai tos nodotu dažādu pētījumu veikšanai.

2. nodaļa

Literatūras apskats

2.1. Kristālu audzēšana

2.1.1. Kristalizācijas veidi

Jau vairākus gadu desmitus ir interese par sārnu halogenīdu monokristāliem. Sākotnēji tie tika izmantoti, kā, piemēram, **NaCl**, **LiF** un citi, dažādās **IR** apgabala spektrometrijas ierīcēs. Šādām ierīcēm bija nepieciešami liela izmēra sārnu halogenīdu kristāli. Vēlāk tika konstatēts, ka daži sārnu halogenīdi (**CsI**, **CsBr**) un sārmezemju halogenīdi (**BaF₂**, **CaF₂**) ir labi scintilatoru materiāli, ja tajos ievada kādu piemaisījumu. Šāda tipa monokristāli atrada pielietojumu arī šajā nozarē. Mūsdienās ievērojami ir attīstījusies **IR** apgabala optikas nozare, tādēļ šie monokristāli visplašāk tiek izmantoti dažādu **IR** filtru, lēcu, logu un citu optisku ierīču ražošanai.

Ņemot vērā šādu sārnu un sārmezemju halogenīdu monokristālu pielietojamības spektru, nepārprotami ir svarīga šo materiālu iegūšanas tehnoloģijas, kur būtisku lomu spēlē iegūšanas ātrums, monokristālu izmēri, kā arī to optiskās īpašības.

Lai iegūtu šāda tipa monokristālus, atkarībā no kristāla, izšķir divus to kristalizācijas veidus, kas tiks apskatīti atsevišķās apakšsadaļās.

Kristalizācija kausējumā

Viens no veidiem, kā audzēt sārnu vai sārmezemju halogenīda kristālus, ir audzēšana no kausējuma. Parasti šāds kristalizācijas veids tiek piemērots vienkomponeņu sistēmām, respektīvi, ir nepieciešams kristalizēt kādu vienkārša sastāva savienojumu, kas šķidrā stāvoklī nesadalās, piemēram, pusvadītāju, oksīdu, halogenīdu u.c. Jebkurš no vienkāršiem sārnu vai sārmezemju halogenīdiem eksistē šķidrā stāvoklī un to ir iespējams audzēt, izmantojot kristalizāciju kausējumā.

Šādā gadījumā nepieciešams zināt konkrētās vielas spiediena–temperatūras diagrammu vai vienkāršākos gadījumos tikai kušanas temperatūru atbilstoši izvēlētajiem apstākļiem. Piemēram, **LiF** normālos apstākļos tā ir apmēram 850 °C [8]. Šādas sistēmas kristāliskās fāzes ķīmiskais sastāvs ir identisks ar šķidrās fāzes ķīmisko sastāvu [9]. Tas nozīmē, ka kopējā sistēma ir brīva no dažādiem piejaukumiem, kas varētu nelabvēlīgi ietekmēt kristāla tīrību. Izmantojot šāda veida kristalizāciju, ir iespējams iegūt ievērojami lielākus kristalizēšanās ātrumus, salīdzinot ar kristalizēšanas ātrumu šķīdumā [10]. Tomēr no otras puses kristalizēšanās ātrums ierobežojas, jo šķidrums atrodoties tuvu kristalizēšanās temperatūrai, kļūst vizkozs un pareiza jonu iebūvēšanās kristāliskajā režģī ir apgrūtināta [9].

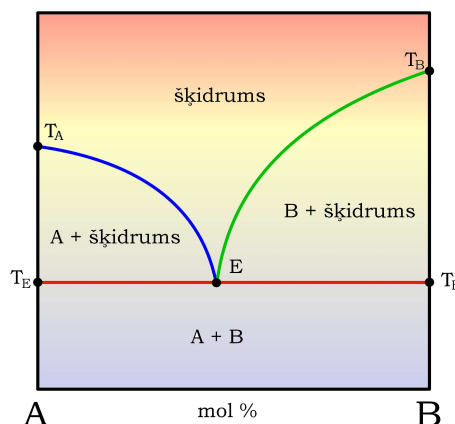
Lai veiktu kristalizēšanu, nepieciešams pārdzesēt šķidrums pazeminot tā temperatūru. Tas nozīmē, ja **LiF** šķidrums ar temperatūru nedaudz augstāku par 850 °C, tiks lēnām dzesēts (1 °C/h), pēc kāda laika tas tiks pārdzesēts un sāksies spontāna kristalizācija.

Kristalizācija šķīdumā

Kristalizācija šķīdumā no kristalizācijas kausējumā atšķiras ar to, ka izkausētajā šķīdumā atrodas kāda šķīdinātājviela. Parasti šķīdinātāju izmanto, lai ievērojami pazeminātu kristalizācijas temperatūru. Par vienu no populārākajiem šķīdinātājiem uzskata ūdeni. Ir ļoti daudz vielas, kuras ir iespējams izšķīdināt ūdenī, tostarp arī lielāko daļu sārnu halogenīdu. Šādu kristālu audzēšana nereti notiek pat istabas temperatūrā un kristālu audzēšanas iekārtas ievērojami atšķiras no tām, kurās tiek veikta kristalizēšana vidējās (500 °C–1400 °C) un augstās (>1400 °C) temperatūrās. Šajā darbā tika izmantotas vidēja temperatūru diapazona kristālu audzēšanas iekārtas un turpmāk tiks apskatīti tikai šādi šķīdumi.

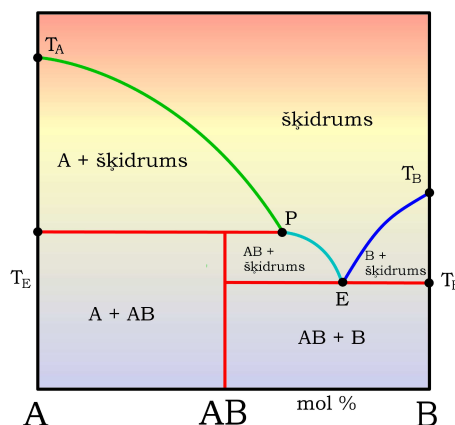
Vienkāršām vielām, kuras ir iespējams audzēt no kausējuma, parasti netiek lietots šķīdinātājs, tomēr dažkārt tas tiek darīts ar nolūku, lai mākslīgi pazeminātu kristalizēšanās temperatūru. Tas arī tiek darīts gadījumos, ja vielas kušanas temperatūra ir ļoti augsta (>2500 °C), un ir ierobežotas aparatūras iespējas, vai arī viela pastiprināti iztvaiko izkusušā stāvoklī, vai gluži vienkārši sadalās, nemaz neveidojot šķidru fāzi. Tātad, ja tiek lietota šķīdinātājviela, kopējā sistēma var būt vismaz divkomponenšu, kas sastāv, piemēram, no vielas **A** un no vielas **B**.

Lai raksturotu šo vielu mijiedarbību jebkurā no šo vielu agregātstāvokļiem tiek sastādītas un lietotas fāžu diagrammas. Ja kristalizācijai kausējumā kristāliskās fāzes ķīmiskais sastāvs sakrīt ar šķidrās fāzes sastāvu, tad kristalizācijai šķīdumā fāžu diagramma norāda ķīmisko vai strukturālo (kristālrežģis) sastāvu atšķirību dažādos šķīduma temperatūras



2.1.zīm. Eitektiska tipa divkomponenšu sistēmas fāžu diagramma.

un koncentrācijas stāvokļos.



2.2.zīm. Nekongrventu savienojumu binārās sistēmas fāžu diagramma.

Apskatīsim sistēmu **A–B**, viena no šīm vielām ir šķīdinātājs–tā no kuras netiek iegūta kristāliska fāze. Fāžu diagrammā (2.1.zīm.) abscisu ass norāda vielas **B** koncentrāciju kopējā šķīdumā, bet ordinātu ass norāda temperatūru. Viss fāžu diagrammas laukums ir sadalīts apgabalos, kuros ir norādīts vielas sastāvs. Apgabalā, ko iekļauj punkti **T_A**, **E** un **T_E** sastāv no vielas **A** kristāliskā fāzē un no šķīduma, kas ir vielas **A** un **B** šķīdums, gluži tāpat apgabals, ko iekļauj punkti **T_B**, **E** un **T_E** sastāv no vielas **B** kristāliskā fāzē un no šķīduma. Bet apgabals zem temperatūras **T_E** ir eitek-

tiska struktūra, kas ir vielu **A** un **B** sīkgraudainu kristālu maisījums [9]. Pēc šīs fāzu diagrammas redzams, ka ir iespējams pazemināt kristalizācijas temperatūru vielai **A**, šķīdinot to vielā **B** un otrādi iespējams pazemināt kristalizācijas temperatūru vielai **B**, šķīdinot to vielā **A**. Šajā gadījumā ir visai nosacīti spriest par to kura no šīm vielām ir šķīdinātājs – viss ir atkarīgs no tā kuru no vielām mēs vēlamies iegūt kristāliskā fāzē. Ar šādu kristalizācijas veidu var iegūt ļoti liela izmēra kristālus, turklāt audzēšanas procesā ir iespējams nemitīgi papildināt šķīdumu ar izejvielu. Kā šāda kristalizācijas veida trūkumu var minēt šķīdinātāja nelielu šķīdību audzētajā kristālā, kas var ietekmēt tā īpašības, līdz ar to arī kristalizēšanās ātrums ir ievērojami mazāks, salīdzinot to ar kristalizēšanos kausējumā.

Taču ne vienmēr kristālu audzēšanā šķīdinātājs ieņem ķīmiski neitrālu lomu, bieži vien kausējuma komponentu steheometriskais sastāvs neatbilst kristālā steheometriskajam sastāvam, šādā gadījumā par šķīdinātāju tiek uzskatīta komponente, kurai ir steheometriska pārpalikums kausējumā. Rezultātā iespējams iegūt jaunu savienojumu **AB** (2.2.zīm.), un kristalizēšanos sauc par jaukta tipa kristalizēšana šķīduma kausējumā. Tieši jaukta tipa kristalizēšanas veids tiek pielietots šajā darbā apskatīto kristālu audzēšanā.

2.1.2. Kristālu audzēšanas process

Audzēšanas atmosfēra un materiālu izvēle

Izvēloties eksperimentālo tehniku, kristalizācijas atmosfēru, tīģeli, siltumizolācijas materiālus, nepieciešams ievērot šo komponentu savstarpējo mijiedarbību. Visnozīmīgākā ir ķīmiskā mijiedarbība, kas ļoti ietekmē augšanas procesu.

Fluorīdu kristāli tiek audzēti vidēji augstā temperatūrā, tāpēc tīģeļa materiāla kušanas temperatūrai ir jābūt ievērojami augstākai nekā kristalizācijas temperatūrai, turklāt tīģeļa materiālam ir jābūt ķīmiski neitrālam attiecībā uz kristalizācijas izejvielām. Respektīvi, tīģeļa materiāla ķīmiskai saitei pēc savas dabas ievērojami jāatšķiras no ķīmiskās saites kristalizējamai vielai. Piemēram, dielektriski kristāli tiek audzēti metāla tīģeļos [10]. Saistībā ar eksperimentālo tehniku tīģeļa materiālam varētu būt nepieciešama augsta elektrovadītspēja, kas ir nepieciešama induktīvas sildīšanas gadījumā. Ja nav iespējams ievērot visu šos audzēšanas procesa nosacījumus, tad ir iespējams pārklāt tīģeļa materiālu ar kādu temperatūras un ķīmiski noturīgu materiālu, kā, piemēram, **BN** vai **SiC**. Bieži audzēšanas procesā ir svarīgi ievērot tīģeļa materiāla termiskās izplešanās koeficientu, kā arī iespēja ķīmiski kodināt tīģeļa sienas, lai atbrīvotos no nevēlamiem savienojumiem. Kā visbiežāk lietotie tīģeļmateriāli ir kvarcs, **Mo**, **Pt**, **Ir**, **W**, **C**.

Audzēšanas atmosfērai tāpat kā tīģeļa materiālam ir būtiska loma audzēšanas procesā. Vienkāršākā gadījumā audzēšanu var veikt vakuumā, taču bieži kristalizējamās vielas šķidrā stāvoklī tvaika spiediens vakuumā ir pietiekoši ievērojams (apm. 1 mmHg), lai notiktu izejmateriāla iztvaikošana, turklāt, ja izejmateriāls sastāv no vairākām izejvielām, kurām ir atšķirīgs tvaika spiediens, tiek izjaukts izejvielu fāžu līdzsvars.

Parasti, ja ir nepieciešams vienīgi novērst izejmateriāla pastiprinātu tvaikošanu, tad par audzēšanas atmosfēru parasti izmanto kādu ķīmiski neitrālu gāzi, kā, piemēram, **Ar**, **N₂**, **He** un izejmateriāla tvaikošanas intensitāte tiek regulēta ar šīs neitrālās gāzes spiedienu. Kristalizācijas atmosfēra audzēšanas procesā ieņem ķīmiski pasīvu lomu.

Sarežģītākā gadījumā, ja tiek izmantota aktīva atmosfēra, kas ķīmiski iejaucas kristalizācijas procesā, tad atmosfērai jāatbilst vairākiem nosacījumiem, kas būtu jāievēro. Atmosfēra nedrīkst ķīmiski mijiedarboties ar eksperimentālās iekārtas kameras sienām, ar tīģeli, ar izolācijas materiāliem, kā arī nedrīkst apdraudēt cilvēka veselību (lai lietotu šādu atmosfēru, jāveic drošības pasākumi un atkritumu neitralizēšanu). Parasti audzējot aktīvā atmosfērā, tās sastāvs tiek lietots tāds, lai kāda no ķīmiskā elementa komponentēm būtu arī kristalizējamā materiāla sastāvā. Piemēram, oksīdu kristāli tiek audzēti gaisā vai skābekli saturošā atmosfērā, fluorīdu kristāli tiek audzēti fluoru saturošā atmosfērā u.c. [10].

Pašvielas un piejaukumu defektu kontrole kristālu augšanas procesā

Defekti kristāliskajā režģī ieņem ļoti nozīmīgu lomu kristālisku vielu pētījumos. Vienā gadījumā defekti ir nevēlama parādība, ja runa iet par optisko logu, lēcu un t.m.l. materiāliem, bet citā gadījumā ir svarīga defektu kontrolēta ievadīšana kristālā, kas veido krāsu centrus un būtiski ietekmē kristāla optiskās īpašības. Šī iemesla dēļ ir svarīgi iespēju robežās kontrolēt defektu veidošanos.

Kristāla augšanas procesā var izšķirt divu veidu defektu izcelsmes avotus. Pirmais tas ir piejaukumu defekti, kuru cēlonis varētu būt izejvielu tīrība, atmosfēras šķīdība, tīģeļa materiāla šķīdība vai arī apzināta piejaukuma ievadīšana kausējumā. Otrs—pašvielas defekti, kas ir atkarīgi no divām komponentēm no kurām noteicošā ir kristāla augšanas parametri, kā, piemēram, augšanas ātrums un dzesēšanas ātrums. Otra komponente irzriet no termodinamiskā līdzsvara nosacījumiem.

Lai iegūtu kristālus, kas ir maksimāli attīrīti no piejaukumiem, var lietot augstas tīrības izejvielas ar tīrību 99,999 % un augstāku. Taču tas ievērojami sadārdzina eksperimenta izmaksas. Tāpēc bieži, lai attīrītu izejvielas, tiek veikta kausējuma atdedzināšana. Tas nozīmē, ka izejmate-

riāls tiek izturēts vairākas stundas, vai pat dienas, izkusušā stāvoklī, lai atbrīvotos no dažādiem gaistošiem piejaukumiem, kā, piemēram, \mathbf{O}_2 vai citiem savienojumiem, kuru kušanas temperatūra ir zemāka par kausējuma kušanas temperatūru. Šāda atdedzināšana visefektīvāk notiek vakuumā, taču tam ir savi trūkumi, jo šādā gadījumā ir iespējama arī pamatizejvielas iztvaikošana. Tāpēc sārnu halogenīdiem atdedzināšanu veic gaisā vai kādā citā atmosfērā, parasti atmosfēras spiedienā. Piemēram, lai veiktu attīrīšanu, atdedzināšana notiek, vairākas dienas izturot gaisā šķidrā stāvoklī. Tādējādi ir iespējams izaudzēt optiski tīrus kristālus, ko parasti izmanto **IR** optikas ierīču ražošanai. \mathbf{O}_2 piejaukums šādā kristālā ir maznozīmīgs, jo tā optiskā aktivitāte attiecas **UV** un **VUV** enerģijas apgabaliem. Vēl viens veids, kā attīrīt izejmateriālu, ir zonālās kausēšanas metode. Šīs metodes pamatā ir iegūtā kristāla vairākkārtēja pārkristalizēšana, pie tam, jo vairāk kristāls tiek pārkristalizēts, jo tīrāks tas tiek iegūts. Pārkristalizēt ir iespējams tikai vienkāršas sistēmas vai arī kongruentas daudzķāršas sistēmas kristālus. Tāpēc tā tiek biežāk lietota, lai attīrītu metālus, vai īpaši populāra šī metode ir pusvadītāju kristālu attīrīšanai. **CFC** gadījumā šī metode varētu būt pielietojama tikai **LYF** kristāliem, tāpēc sīkāk to neapskatīsim.

Ja kristāla audzēšana notiek vakuumā, tādā gadījumā, lai nenotiktu palielošās atmosfēras šķīšana kausējumā, ir jānodrošina pēc iespējas augstāks vakuums (apm. 10^{-4} mmHg). Tas arī ievērojami samazina karsto detaļu oksidēšanās reakciju intensitāti. Ja tiek lietota kāda inerta atmosfēra, tad ir jānodrošina, lai inertās gāzes tīrība būtu samērojama ar kausējuma tīrību.

Aktīva atmosfēra kristālu audzēšanas procesā tiek lietota gadījumos, ja kausējumu ir nepieciešams bagātināt ar kādu no trūkstošiem elementiem. Respektīvi, atmosfēras sastāvā ietilpst elements, kas ir arī kausējuma sastāvā. Bieži vien izkūsis izejmateriāls ir gaistošs, pie tam kāds no elementiem ir gaistošāks nekā cits. Tas nozīmē, ka kausējumā tiek izjaukts ķīmiskais līdzsvars, kas noved pie steheometriskā līdzsvara izjaukšanas. Piemēram, audzējot sārnu halogenīdu kristālus, kausējumā var notikt reducēšanās reakcija, kuras rezultātā tiek zaudēts halogēns. Tad izaudzētajā kristālā ir ievērojams skaits halogēna vakanču. Šāda parādība ir sevišķi izteikta sārnu un sārnmzēmju fluorīdos, tāpēc lai kompensētu fluora deficītu, ir jālieto fluoru saturoša aktīva atmosfēra.

Piejaukumu ievadīšana kristālā var izpausties divējādi. Vienā gadījumā piejaukums tiek ievadīts kā kausējumu bagātināošs reaģents, kas veic līdzīgas funkcijas, kā aktīvā atmosfēra. Piemēram, audzējot fluorīdu kristālus ir iespējams pievienot \mathbf{PbF}_4 vai \mathbf{PbF}_2 , kas bagātina kausējumu ar trūkstozo fluoru. Tomēr ir iespējama arī šī piejaukums iebūvēšanās audzējamā kristālā, kas varētu būt nevēlama parādība. Otrā gadījumā piejaukumi tiek ievadīti

kausējumā, lai tie veiktu leģējošas funkcijas kristālā un tādējādi izmainītu kristāla optiskās īpašības. Parasti leģējošais elementa koncentrācija ir neliela (<1 mol.%).

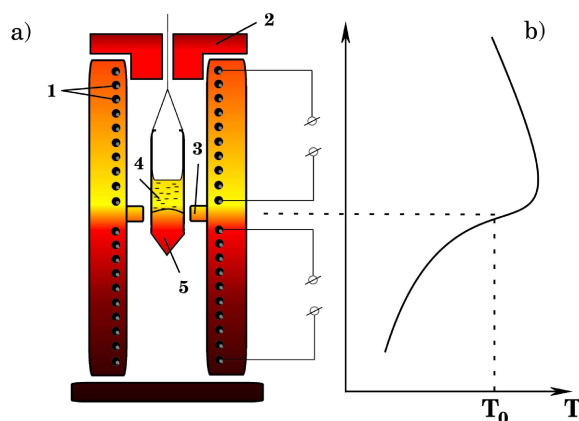
Kā pēdējo defektu kontroles veidu šajā sadaļā apskatīsim izaudzētā kristāla atļaidināšanas procedūru. Šī procedūra ir plaši pazīstama metālu un sakausējumu zinātnes nozarē, taču kristālu audzēšanā tā izpaužas nedaudz citā kontekstā. Kristāls tiek izturēts vairākas stundas temperatūrā, kas ir apmēram $2/3$ līdz $3/4$ no kušanas temperatūras, pēc tam tas tiek lēnām dzesēts līdz istabas temperatūrai. Procedūru var veikt audzēšanas procesa laikā, vai arī pēc tam, kristālu izkarsējot. Šādi ir iespējams ievērojami samazināt dažādu pašvielas defektu skaitu, kas rodas termiskās kustības rezultātā, kā, piemēram, vakances, starpmezgli, antistruktūras defekti u.c.

2.1.3. Kristālu audzēšanas metožu apskats

Bridžmena–Stokbargera (BS) metode

Kā viena no populārākajām kristālu audzēšanas metodēm sārnu haloģenīdu audzēšanai, ir **BS** metode (2.3.zīm.). Ar šo metodi ir iespējams izaudzēt liela izmēra, vēlamas formas un augstas kvalitātes kristālus. Audzējot ar **BS** metodi, izejmateriāls tiek ievietots konteinerā (parasti tas ir cilindriskas formas), kas tiek vadīts cauri sildītājam. Konteinerā pārvietošanās ātrums parasti ir robežās no 0,10 mm/h līdz 100 mm/h. Sildītājs sastāv no vismaz divām zonām, no kurām viena ir aukstā zona un otra ir karstā zona. Materiāla kristalizācijas process notiek uz karstās un aukstās zonas robežvirsmas.

Parasti konteinerā vadīšana caur sildītāju notiek virzienā no augšas uz leju, šādā gadījumā konteiners tiek iekārts temperatūras un ķīmiski izturīgā diegā, kā piemēram, **Mo**. Sākotnēji konteiners ir novietots sildītāja augšējā sildelementā, kur izejmateriāls tiek izkausēts. Pie tam augšējā sildelementa konstrukcija ir izveidota tā, lai augšējā daļā temperatūra būtu zemāka nekā apakšējā daļā un kopumā temperatūra ir augstāka par izejmateriāla kušanas temperatūru T_0 . Šī konstrukcija nodrošina šķidrā izejmateriāla konvektīvu plūsmu konteinerā iekšpusē, tādējādi veicinot tā viendabīgu sajaukšanos pirms audzēšanas un kristāliskās virsmas apskalošanos audzēšanas laikā. Materiāla kristalizācija notiek apgabalā starp auksto un karsto zonu, kas tiek atdalīta ar diafragmu. Diafragmas apgabalā ir novērojams vislielākais temperatūras gradients. Diafragma ir nepieciešama, lai pilnībā atdalītu auksto un karsto zonu. Ja audzēšana notiek atmosfērā, tad sildītājā pa apakšējo daļu nokļuvusi “aukstā” atmosfēra konvekcijas dēļ pārvietojas uz augšu un vēlāk, atduroties pret diafragmu, veic konvektīvu cirkulāciju tikai aukstajā zonā. Pretējā gadījumā gāzes cirkulācija notiktu visa konteinerā garumā,



2.3.zīm.: a) Kristāla audzēšana pēc Bridžmena metodes. 1–sildītājs (divi sildītāji, kas sadalās divās zonās–aukstajā un karstajā), 2–vāciņš, 3–diafragma (nepieciešama lai atdalītu karsto zonu no aukstās), 4–šķidr kausējums, 5–kristāls. b) Temperatūras sadalījums sildītājā.

kas novestu pie temperatūras gradienta samazināšanos kristalizācijas zonā.

Temperatūras gradienta lielumam ir ļoti liela nozīme kristalizācijas frontē. Tas krasi nodala vielas kristālisko fāzi no šķidrās fāzes un kristalizācija notiek tikai uz kristalizācijas virsmas. Respektīvi, ideālā gadījumā kristāla augšana notiek vienā plaknē. Gadījumā, ja temperatūras gradients ir nepietiekams, tad kristalizācija var notikt vairākos apgabalos un tiem izplešoties, veidojas bloki, kas savā starpā rada spriegumus vai pat, sliktākajā gadījumā, kristāls nemaz neveidojas.

Būtiska nozīme kristālu audzēšanai ar **BS** metodi ir kristalizācijas frontes formai. Lai iegūtu viendabīgu kristālu, fronteī ir jābūt sfēriski izliektai. Kristāla augšana notiek no konteīnera centra virzienā uz konteīnera malām. Ja augšanas fronte ir ieliekta, tad kristalizācija notiek no konteīnera malām virzienā uz centru. Centrā notiek kristālu plakņu satikšanās. Šīs plaknes ir atšķirīgas pēc savas kristāliskās orientācijas, kā rezultātā veidojas defekti. Nākošās plaknes augšana apstājas tieši pirms iepriekšējās plaknes defekta, tādējādi centrālais defekts ar katru nākošo plakni izplešas. Rezultātā šādiem kristāliem centrā izveidojas polikristāliska koniskas formas serde.

Audzējot ar **BS** metodi, īpašas prasības ir ne tikai attiecībā uz siltummezgla uzbūvi, bet arī uz paša konteīnera formu. Kā jau iepriekš tika minēts, konteīneram jābūt ķīmiski noturīgam attiecībā pret izejmateriālu, kā arī sienām ir jābūt iespējami plānām, lai nenotiktu siltuma pārnese no karstās zonas uz auksto, kā arī konteīnera apakšējai daļai jābūt koniskai, lai aizmetņa veidošanās notiktu vienā vietā–konteīnera apakšējās daļas centrā.

Kiropulosa (**Kp**) metode

Visplašāk sārnu halogenīdu kristālu audzēšanā tiek pielietota **Kp** metode. Ar šīs metodes palīdzību ir iespējams izaudzēt milzīgus pat vairāku desmitu kilogramu smagus kristālus. Audzējot ar šo metodi, netiek lietotas kustīgas detaļas kā tas ir lietojot **BS** metodi, taču ir īpašas prasības pret temperatūras stabilitāti, tās izvērtes iespējām un siltummezgla konstrukciju.

Metodes būtība ir vienkārša. Konteinerā tiek ievietots izejmateriāls, kas tiek izkausēts. Kausējumā tiek ievietots siltuma atvads, kas parasti ir metāliska adata vai adata un tai pievienots aizmetnis, un tā ir savienota ar dzesētāju. Tādējādi tiek nodrošināts, ka adatas apkārtne ir zemāka temperatūra nekā visā pārējā kausējumā. Tad ar augstas precizitātes temperatūras izvērtes palīdzību tiek pazemināta kausējuma temperatūra, līdz uz siltumatvada sāk notikt kristalizācija. Turpinot pazemināt temperatūru, kristāls izplešas līdz kristalizējas viss kausējums.

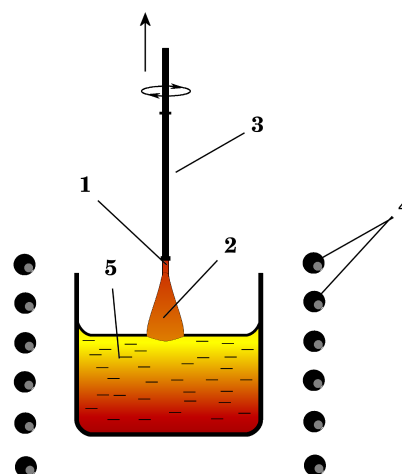
Būtiska **Kp** metodes priekšrocība ir iespēja novērot kristalizācijas procesu un nepieciešamības gadījumā veikt kristalizācijas procesu no jauna, vai mainīt kādus no augšanas parametriem. **BS** metodes gadījumā šādas iespējas nav.

Čohraļska (**Cz**) metode

Cz no **Kp** metodes atšķiras ar to, ka konteinerā, kurā tiek iegremdēts siltuma atvads, lietojot vai arī nelietojoat aizmetni, tiek uzturēta pastāvīga temperatūra (2.4.zīm.). Kausējuma temperatūra tiek uzturēta tāda, lai uz siltumatvada vai aizmetņa notiktu relatīvi lēna kristalizācija (lai neveidotos polikristāls). Tad siltumatvads tiek vilkts ārā no kausējuma ar konstantu ātrumu, tādējādi tiek nodrošināta jaunu kristāla slāņu veidošanās.

Papildus siltumatvada vertikālajai kustībai, notiek arī tā rotācija. Rotācija ir nepieciešama, lai tiktu kompensētas kausējuma virsmas temperatūras sadalījuma nehomogenitātes, lai iegūtu riņķveida simetrijas formas kristālus, kā arī notiktu kausējuma maisīšana. Audzējot kristālus ar **Cz** metodi kristalizācijas zonā ir īpaši liels temperatūras gradients (apm. 10 °C/cm), ko ar citām audzēšanas metodēm iegūt ir ļoti sarežģīti.

Tāpat kā lietojot **BS** metodi, arī lietojot **Cz** metodi ir īpašas prasības attiecībā uz temperatūras stabilitāti, kā arī uz vilkšanas ātruma stabilitāti, turklāt papildus ir jānodrošina rotācijas stabilitāte. Neskatoties uz to, ka tehnika, ko lieto kristālu audzēšanai ar **Cz** metodi, ir vissarežģītākā no visām šeit apskatītajām, tomēr šī metode ir vispopulārākā, audzējot kristālus fundamentālu pētījumu vajadzībām, kā arī mēģinot iegūt pavisam jaunus vēl nepazīstamus kristālus. Šīs popularitātes pamatā ir eksperimenta



2.4.zīm.: Kristāla audzēšana pēc Cz metodes. 1–aizmetnis, 2–kristāls, 3–vilcējstienis–siltuma atvadītājs, 4–sildītājs, 5–kausējums.

uzskatāmība. Atšķirībā no iepriekš minētajām metodēm, var novērot kristalizācijas procesu visā tā garumā, kā arī brīvi mainīt dažādus eksperimenta parametrus.

2.1.4. Fluorīdu kristālu vispārējs apraksts un to audzēšana

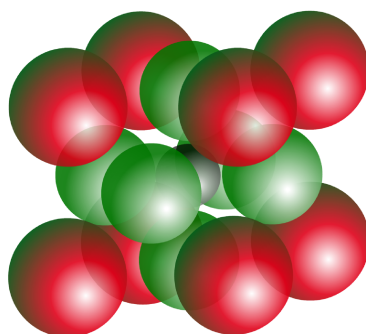
Šajā sadaļā tiks apskatīti literatūras dati par trijiem kristāliem, kas tiek apskatīti šajā darbā. Tie ir **LBF**, **LYF** un **LGF**. Par katru no tiem tiks apkopoti vispārēji dati un parametri, to kristalizācijas fāžu diagrammas un kristālu audzēšanas apstākļi.

LBF kristālu raksturojums

LBF kristālam ir kubiska perovskīta struktūra, kas ir parādīta 2.5.zīmējumā. Kuba virsotnēs atrodas Ba^{2+} joni, kuba skaldņu centros atrodas F^- joni un kuba centrā atrodas Li^+ jons [11]. Šādu struktūru sauc par inverso perovskītu, jo parasti perovskīta elementāršūnas centrā atrodas pozitīvs jons ar lielāku valenci. Šī iemesla dēļ kristālu mēdz apzīmēt kā **BaLiF₃**.

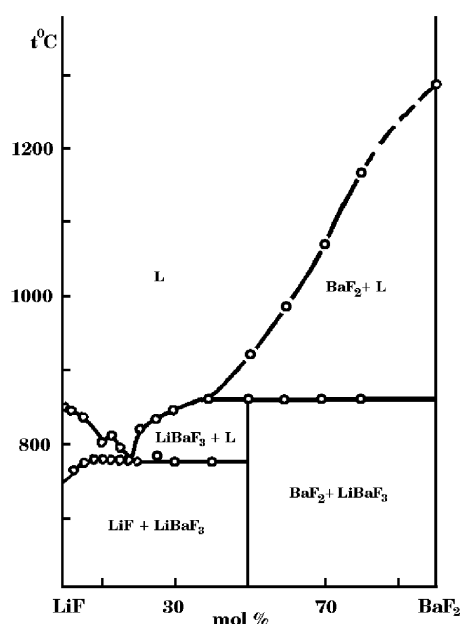
Kristāla režģa konstante ir $a = 3.995 \text{ \AA}$ [12]. Tā blīvums ir vienāds ar 5.24 g/cm^3 [13].

LBF fāžu diagramma ir attēlota 2.6.zīmējumā, un vairākas precīzas



2.5.zīm.: Kristāliskais režģis. Lielākie, kas atrodas kuba virsotnēs–bārija joni (Ba), vidējie, kas atrodas skaldņu centros–fluora joni (F), mazākais, kas atrodas kuba centrā–litija jons (Li).

vērtības ir dotas 2.1.tabulā [13]. Lai audzētu **LBF** kristālu, fāžu diagrammā ir divi svarīgi punkti. Viens no tiem ir periktētiskais punkts, kas atrodas pie 40 mol.% **BaF₂** un 857 °C un otrs ir eitektiskais punkts, kas



2.6.zīm.: LiF–BaF₂ fāžu diagramma.

LiF–BaF ₂		
BaF ₂ (mol.%)	t _{liq} , (°C)	t _{sol} , (°C)
0	850	–
1	850	757
2	844	763
5	836	773
10	800	775*
12,5	807	774
15	790	775
17,5	775	–**
20	817	775
25	831	777
30	840	773
40	857	773***
50	921	856
60	983	855
70	1064	857
80	1152	857

*–pārlikums, **–eitektika,
***–periktētika

2.1. tabula: LiF–BaF₂ fāžu diagrammas punkti [14].

atrodas pie 17.5 mol.% **BaF₂** un 775 °C. Tātad, **LBF** kristalizācija ir iespējams intervālā starp šiem diviem punktiem.

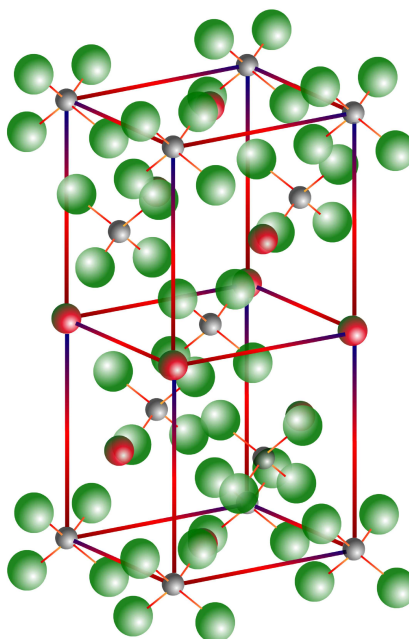
Literatūrā ir pieminēta **LBF** kristālu audzēšana ar **BS** [15], [16], [3], **Cz** [6], [11], [12] un **Kp** [17] metodi. Lielākajā daļā gadījumu tiek lietota aktīva kristalizācijas atmosfēra. Darbos [6], [12] tiek lietota **CF₄** gāze, darbā [16] tiek lietota **HF** gāze, bet darbā [17] tiek lietots teflons, kas fluorē **Ar** atmosfēru. Tiek lietoti **C** [15], [16], [3], **Mo** [17] vai **Pt** [6] konteineri.

Darbā [6] tiek sīkāk apskatīta **LBF** kristāla audzēšanas metodika. Tiek lietots **LiF** un **BaF₂** pulveris, ko uzkaršē **Pt** tīgelī līdz 550 °C un iztur 12 h apm. 10⁻³ Pa vakuumā. Pēc tam kamerā iepilda **CF₄** un izkausē izejmateriālu. Tālāk kausējums tiek atdedzināts 5–6 h. Pēc kristāla audzēšanas tas tiek atdzesēts līdz istabas temperatūrai ar ātrumu 30 °C/h.

Darbos tika minēts kristāla augšanas ātrums 1 mm/h un izmantojot **Cz** metodi–rotācijas ātrums 10–20 apgr./min.

LYF kristālu raksturojums

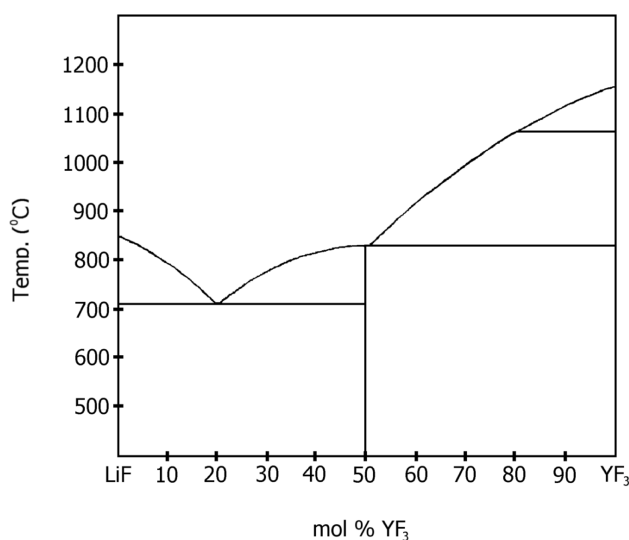
LiLnF₄ (**LLF**) kristāliem ir tetragonāla šēlīta (**CaWO₄** tipa) struktūra (2.7.zīm.), kur **Ln** = **Eu–Lu** [18]. **LYF** režģa konstante **c** = 10,94 Å un **a** = **b** = 5,26 Å.



2.7.zīm.: **LYF** kristāliskais režģis. **Li** joni–pelēkā krāsa, **Y** joni–sarkana krāsa, **F** joni–zaļa krāsa.

LYF kristāla audzēšanas fāžu diagramma ir attēlota 2.8.zīmējumā. Var

secināt, ka audzējot šo kristālu **LiF–YF₃** fāžu sistēma ir kongruenta. Respektīvi, periktētiskais punkts atrodas steheometriskajā punktā, tam ļoti tuvu atrodas **LYF/YF₃** eitektiskais punkts—sastāvdaļu proporcijas ir 51–49 mol.%, un šī punkta temperatūra ir 830 °C. Periktētiskā punkta temperatūra ir 825 °C. **LiF** un **LYF** eitektiskais punkts atrodas pie 706 °C un 80–20 mol.% proporcijas [19]. Tātad **LYF** kristālu var audzēt izvēloties izejvielu koncentrācijas no 50 mol.% **LiF** un 50 mol.% **YF₃** līdz 80 mol.% **LiF** un 20 mol.% **YF₃**, kur atbilstoši temperatūru intervāls ir no 706 °C līdz 825 °C.



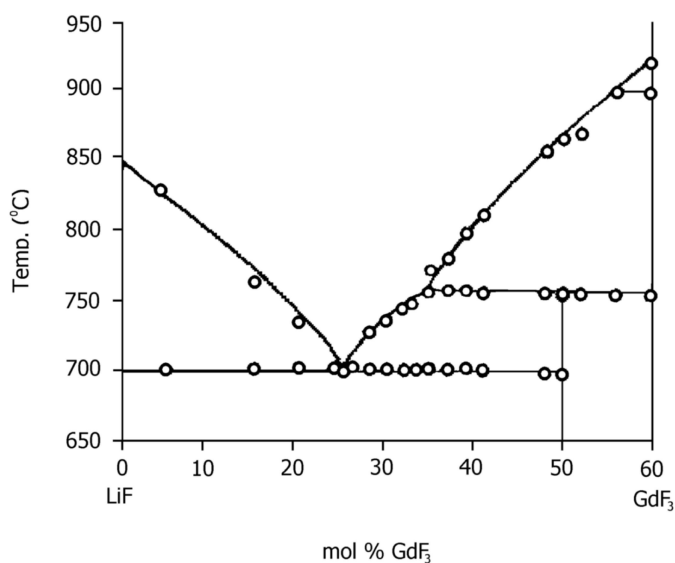
2.8.zīm. LiF–YF₃ fāžu diagramma.

LYF kristālu audzēšanas metodika ir ļoti līdzīga **LBF** audzēšanas metodikai. Darbā [20] tiek lietota **Cz** metode, izmantojot augstas tīrības (>99,99 %) izejmateriālus, lietojot **Pt** konteineru, kā arī par reaktīvās atmosfēras gāzi izvēlas **CF₄** (99,99 %) gāzi [5], [21]. Tiek veikta 12 h atdedzināšana vakuumā (apm. 10⁻³ Pa), lai atbrīvotos no skābekļa un ūdens paliekām, un pēc audzēšanas tiek veikta kristāla atlaidināšana līdz istabas temperatūrai ar ātrumu 20 °C/h.

[5] darbā tie paši autori sniedz informāciju, ka izejvielas tiek sagatavotas proporcijās 52 % **LiF** : 48 % **YF₃**. un **Cz** vilkšanas ātrums ir 1 mm/h un rotācijas ātrums ir 15 apgr./min. Atšķirībā no **LBF** kristālu audzēšanas, [22] darbā **LYF** kristālu audzēšana tika veikta vakuumā, kur izejvielām tika pievienots **PbF₂**, lai atbrīvotos no liekā skābekļa.

LGF kristālu raksturojums

LGF kristālam tāpat kā **LYF** ir tetragonāla šēlīta struktūra (2.7.zīm.), kur Y^{3+} jonus aizstāj Gd^{3+} joni (sarkanā krāsā). Šis kristāls ir ļoti maz pētīts, tikai pēdējos divos gados ir parādījušās vairākas publikācijas par šo kristālu. Tas ir saistīts ar šī kristāla iegūšanas grūtībām, ko var secināt no **LiF–GdF₃** fāžu diagrammas [23] (2.9.zīm.). Sistēmai ir eitektiskais punkts, kas atrodas 25 mol.% **GdF₃** 700 °C temperatūrā, kā arī peritektiskais punkts–34 mol.% **GdF₃** 753 °C temperatūrā. Fāžu līdzsvars ļoti ievērojami atšķiras no kristāla steheometriskā līdzsvara, turklāt intervāls, kurā iespējama **LGF** kristāla audzēšana, ir tikai robežās no 25 mol.% **GdF₃** līdz 34 mol.% **GdF₃**. [24] darbā ir pieminēts **Cz** vilkšanas ātrums 0,5–1 mm/h un rotācijas ātrums 8–30 apgr./min. Ņemot vērā to, ka **LGF** kristāla kristāliskā struktūra ir ir tāda pati kā **LYF**, kā arī Gd^{3+} un Y^{3+} ir **Re** joni ar līdzīgiem izmēriem ($Y \approx 0,92 \text{ \AA}$, $Gd \approx 0,97 \text{ \AA}$ [25]), tad audzēšanas metodikai ir jābūt līdzīgai, kas arī apstiprinās darbā [26], kur par **LGF** kristāla audzēšanas apstākļiem izvēlas **LYF** audzēšanas apstākļus.



2.9.zīm. LiF–GdF₃ fāžu diagramma.

2.2. OxFGC iegūšana

Stikli galvenokārt ir nemetālisku oksīdu savienojumu materiāli. Pamatā materiāli, kam ir tieksme stikloties, balstās uz silikātu, borātu vai fosfātu

sistēmām. Vārot stiklus, parasti kā pamata izejvielu izmanto SiO_2 , B_2O_3 , vai P_2O_5 retāk par pamatizejvielu izvēlas GeO_2 [27] vai TeO_2 [28]. Borātu vai fosfātu stiklu gadījumā bieži izmanto šo elementu karbonātus vai skābes: H_3BO_3 [29] un $\text{P}_2(\text{CO}_3)_5$. Augstā temperatūrā karbonāts sadalās, veidojot oksīdu un oglekļa gāzi. Tāda ķīmiskā reakcija labvēlīgi ietekmē ķīmisko saišu veidošanos stikla iekšienē, kā arī veicina kausējuma sajaukšanos. Papildus stikla bāzei tiek pievienoti dažādi citi oksīdi, vai arī karbonāti, ja vien tas ir iespējams. Ļoti bieži izmanto Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO u. c. oksīdus vai to karbonātus. Turklāt jo lielāka ir komponentu daudzveidība, jo lielāka ir materiāla tendence stikloties.

OxFGC tiek iegūti līdzīgi, kā iegūst parastos stiklus, tikai vismaz viena no sastāvdaļām ir fluorīds. Lai iegūtu OxFGC papildus stiklā pievieno fluorīdu sāļus, kā, piemēram, PbF_2 [30], [18], CdF_2 [30], [31], LaF_3 [32], AlF_3 [33], ZnF_2 [7] vai BaF_2 [34], [35]. Būtiski, lai fluorīdu sāļu piedeva būtu ķīmiski izturīga stikla sintēzes laikā un skābekli saturošā atmosfērā. Respektīvi, visi fluorīdu sāļi, kuru kristālus ir iespējams izaudzēt gaisā, ir potenciālas OxFGC sastāvdaļas.

Parasti OxFGC sastāvs tiek veidots izmantojot 25–50 mol.% pamata bāzi un 10–45 mol.% fluorīdu sāļu piedevas [30], [18], [32]. Ņemot vērā to, ka fluorīda piedeva ir principiāli atšķirīga viela pēc savas klases, tā neveido ķīmisko saiti ar materiāla pamatvielu (matricu), tas nozīmē, ka piedevai ir tendence veidot savas struktūras stiklveida matricā. Ja nenotiek ķīmiska reakcija starp matricu un fluorīda piedevu, tad fluorīds stiklā veido kristāliskas struktūras. Šīs struktūras var būt polikristāliski klasteri, “ūsas”, vai nanokristāli. Piedevu struktūru īpašības ir atkarīgas no izejmateriāla sastāva un OxFGC sintēzes apstākļiem.

OxFGC sintēzi veic gaisā temperatūru intervālā no 900–1400 °C, izņemot, ja tiek izmantota sol-gel metode [34]. Par konteinera materiālu izmanto Pt [36], [28] vai korunda [35] tīģeli. Vārīšanu veic 30 min līdz 4 h atkarībā no izejvielām, ja ir strauji gaistošas vielas attiecīgajā temperatūrā, kā, piemēram, PbF_2 apm. 1000 °C temperatūrā, tad laiks tiek ierobežots vēl vairāk, lai gaistošā komponente neiztvaikotu. Darbā [31] izejmateriāls tiek sintezēts tikai 8 min., lai nenotiktu PbF_2 pilnīga iztvaikošana 980 °C temperatūrā.

Pēc stikla sintēzes iegūtais stikls tiek atdedzināts, kas nozīmē, ka to uzkarš līdz temperatūrai, kas ir nedaudz zemāka par stiklošanās temperatūru un iztur vairākas stundas vai pat diennaktis. Darbā [32] tika apskatīta atdedzināšanas procedūra, kas tika veikta 2, 8, 16 un 32 stundas, kā rezultātā tika konstatēts, ka fluorīdu nanokristāliem ir atšķirīgi izmēri. 2 stundas atdedzinātais OxFGC saturēja 8–10 nm izmēru LaF_3 kristālus, bet 32 h atdedzināts saturēja 20–25 nm kristālus. Var secināt, ka vārot

OxFGC, būtiska nozīme ir ne tikai stikla sastāvdaļām un temperatūrai, bet arī pēcapstrādei.

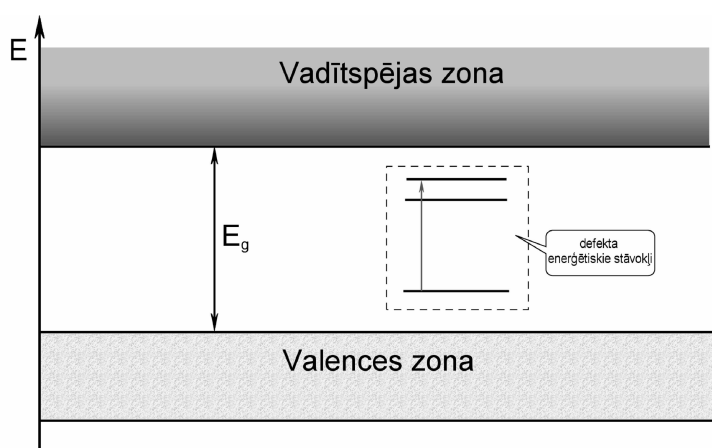
2.3. Fluorīdu kristālu optisko īpašību apraksts

2.3.1. Absorbcija un fotoluminiscence (PL)

Viens no cietu dielektriķu optisko īpašību raksturojošiem parametriem ir tā absorbcijas koeficients. Tas parāda, cik liela daļa no pievadītās gaismas tikusi absorbēta. Absorbcijas koeficients ir atkarīgs no gaismas enerģijas, tāpēc tas tiek uzdots kā atkarība no viļņu garuma.

Dielektriķi labi absorbē gaismu **IR** diapazonā un mazāku enerģiju kvantus, to nosaka fononu procesi kristālā. Respektīvi, absorbētā enerģija tiek novadīta uz kristāliskā režģa svārstībām. **IR** apgabalā šāda absorbcija izraisa Ramana izkliedi.

Absorbciju **VIS** un lielāku enerģijas kvantu diapazonā nosaka elektroniskās pārejas atomos, kas parasti ir valences elektrona atraušana no atoma, kā rezultātā rodas brīvi “klistošs” elektrons un kopumā kristāls kļūst elektrovadošs. Elektronisku pāreju gadījumā var nošķirt divus enerģētiskos stāvokļus—viens no tiem ir valences zona un otrs ir vadītspējas zona.



2.10.zīm.: Kristāla un defekta enerģētiskais novietojums. E_g —aizliegtās zonas platums.

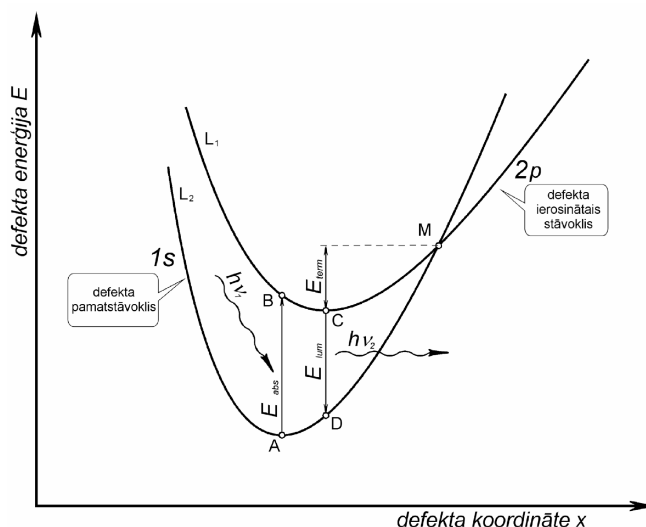
Vispārīgā gadījumā enerģētiskais spektrs ir diskrēts. To nosaka atoma elektroniskais stāvoklis pie noteiktas momentānās režģa konfigurācijas

(Franka–Kondona princips). Līdzīgi kā molekulām, notiek pāreja no noteikta elektroniskā–svārstību stāvokļa. Tikai šajā gadījumā ņemot vērā to, ka konkrēto svārstību kvantu stāvokli veido liela apkārtējo atomu grupa, kvantu stāvokļu skaits ir ievērojami lielāks, un tādēļ viens elektroniskais stāvoklis veido kvazinepārtrauktu zonu, kas sastāv no daudziem svārstību enerģētiskajiem līmeņiem.

Vadītspējas zonas platums ir vienāds ar dielektriskā materiāla izejas darba un aizliegtās zonas platumu (E_g) starpību, t.i. elektronu kinētiskā enerģija vadītspējas zonā var pieaugt tik tālu, līdz tā ir pietiekama, lai atstātu kristālu.

Minimālā enerģija, kas izsauc pāreju starp zonām, ir E_g un to sauc par aizliegtās zonas platumu. Absorbciju, kas notiek pēc šāda mehānisma, sauc par fundamentālo absorbciju.

Starp fononu absorbcijas apgabalu un fundamentālās absorbcijas apgabalu pastāv “logs”. Fotoni ar enerģiju, kas ir mazāka par aizliegtās zonas platumu E_g un, kas ir lielāka par fononu enerģiju, visticamāk netiek absorbēti. Tātad kristāls ir caurspīdīgs. Optiskajā diapazonā visi sārnu ha-



2.11.zīm.: Konfigurāciju koordināšu modelis. Defekta pārejas starp ierosināto un pamata stāvokli pie noteiktas svārstību konfigurācijas.

logenīdi ir caurspīdīgi. Taču pilnīga caurspīdība netiek novērota kristālā esošo defektu dēļ [37]. Defekti ir novirze no kristāliskā režģa periodiskās struktūras un kristālā rada perturbētu potenciālu. Tā rezultātā rodas lokalizēti elektroniskie stāvokļi, kas atšķiras no pārējā režģa elektroniskajiem stāvokļiem. Parasti defekts izraisa lokālā potenciālās enerģijas pieaugumu attiecībā pret kristālu, jo ideāls kristāls ieņemtu minimālu enerģiju. Kā

sekas tam ir defekta enerģētisko līmeņu novietošanās aizliegtajā zonā. Respektīvi, aizliegtās zonas apgabalā ir novērojama gaismas absorbcija pateicoties pārejām starp defekta enerģētiskajiem stāvokļiem, kas ir atšķirīgas no kristāla enerģētiskajām zonām. Šādas absorbcijas joslas sārnu halogenīdos arī nosaka kristāla krāsu redzamajā diapazonā. Ja “logs” sakrīt ar redzamo diapazonu, tad pēc kristāla krāsas var konstatēt defektu klātbūtni. Respektīvi, ja kristāls ir caurspīdīgs, tad tajā ir maza defektu koncentrācija. Vai arī, mākslīgi radot defektus kristālā, var novērot, ka tas iekrāsojas.

Pēc gaismas absorbcēšanas defekts var rekombinēt no ierosināta stāvokļa (\mathbf{L}_1) uz pamata stāvokli (\mathbf{L}_2) kas ir attēloti 2.11.zīm. Rekombinācija var notikt gan izstarojot gaismu, gan arī bez izstarojuma ceļā, novadot enerģiju uz režģa svārstībām (fononi). Tas, vai pēc absorbcijas tiks izstarots fotons vai fononi, ir atkarīgs no ierosinātā stāvokļa potenciāla bedres dziļuma, arī no pamata un ierosinātā līmeņa savstarpējā novietojuma (2.11.zīm.). Konfigurāciju koordināšu modeli netiek apskatītas jonu svārstības pat pie nulles enerģijas, jo tādā gadījumā absorbcija notiek plašākā enerģiju diapazonā. Tuvināti pieņemsim, ka elektroniska pāreja var notikt tikai vienā punktā. Respektīvi, absorbcijas pāreja neraksturojas ar pāreju varbūtību no konkrēta svārstību līmeņa pamatstāvoklī uz kādu citu svārstību līmeni ierosinātā stāvoklī, kur šo pāreju varbūtību raksturo attiecīgo kvantu stāvokļu viļņu funkciju pārklāšanās integrālis (Franka–Kondona faktors).

Defektam pārejot no pamata stāvokļa ierosinātā (\mathbf{AB}), tiek absorbēts fotons ar enerģiju \mathbf{E}_{term} . Ņemot vērā, ka ierosinātā stāvokļa minimuma koordināte ir nobīdīta attiecībā pret pamata stāvokļa minimumu, vertikālas pārejas gadījumā, defekts neatrodas līdzsvara pozīcijā, kā rezultātā tas iegūst kinētisko enerģiju, kas tiek izkliedēta uz režģa svārstībām. Turpmāk defekts nonāk ierosinātā stāvokļa potenciāla bedres minimumā (\mathbf{C}) un tiek emitēts fotons ar enerģiju \mathbf{E}_{lum} (\mathbf{CD}). Emitētā fotona enerģija parasti ir mazāka par absorbētā fotona enerģiju, $h\nu_2 < h\nu_1$, un to sauc par Stoksa nobīdi. Gadījumā, ja defekta ierosinātā stāvokļa kinētiskā enerģija ir pietiekami liela, lai defekts sasniegtu punktu \mathbf{M} , tad notiek bez izstarojuma rekombinācija. Parasti tā ir termiskās kustības enerģija un bieži emisija ir novērojama tikai pie zemām temperatūrām. Enerģijas izkliede notiek fononu veidā. \mathbf{E}_{term} ir termiskās aktivācijas enerģija, un lai tiktu novērota gaismas emisija termiskās aktivācijas enerģijai ir jābūt $\mathbf{E}_{\text{term}} > 3/2kT$. Fotona emisiju pēc augstākminētās shēmas, sauc par luminiscenci. Luminiscence ir starojums ar pēcspīdēšanas laiku, kas ir ar kārtu 10^{-6} s un ilgāk [37] pēc gaismas absorbcijas. Pēcspīdēšanas laiku nosaka defekta dzīves laiks ierosinātā stāvoklī, kā arī defekta mijiedarbība ar kristāla fononiem.

Luminiscence ir starojums, kuru ķermenis izstaro papildus termiskajam starojumam un kura ilgums (pēcspīdēšanas laiks) ievērojami pārsniedz gais-

mas svārstību periodu.

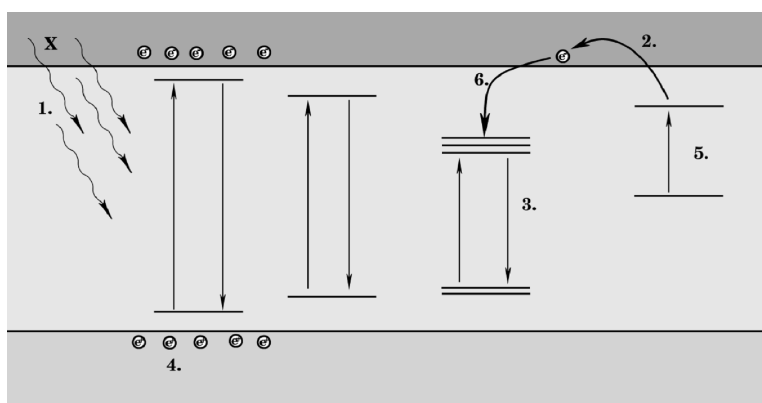
Atšķirībā no termiskā starojuma, luminiscenci rada samērā neliels atomu, molekulu vai jonu skaits, kuri veido t.s. luminiscences centrus. Par luminiscences centriem kristālos var būt atomi, joni vai jonu grupas vietās, kur kristālrežģa periodisko struktūru izjaucis vai nu aktivators t.i. svešas vielas atoms vai jons, vai arī pašvielas defekts (vakance, starpmezglu atoms vai jons), vai to kombinācijas.

Luminiscences ierosmes spektrs ir luminiscences intensitātes attiecība pret ierosinošās gaismas intensitāti, ja šī intensitāte nemainās, mainot ierosinošās gaismas viļņa enerģiju. Luminiscences ierosmes spektra joslas parasti sakrīt ar kādām absorbcijas joslām.

2.3.2. Fotostimulētā luminiscence (PSL) un dozimetrija

Apstarojot kristālu ar augsti enerģētisku starojumu, piem., rentgenstariem, tajā izveidojas daudz dažādi defekti. Tie varētu būt F-tipa centri, vakances, V-tipa centri, dažādi eksitoni. Liela daļa no šādiem defektiem sabrūk, kam var sekot luminiscence vai rekombinācija ar fononu starpniecību. Taču daļa no defektiem ir noturīgi. 2.12.zīmējumā ir parādīta shēma, kā notiek enerģijas uzkrāšana un izmērīšana dielektriskam kristālam. Jonizējošs starojums 1 kristālā rada defektus, kura enerģētiskie līmeņi ir novietoti aizliegtajā zonā. Līdztekus tam, elektroni no valences zonas tiek pacelti vadītspējas zonā, un pēc tam tiek saķerti kādā elektronu centrā 5, par šādu centru var kalpot piemaisījumu elementi, kas spēj mainīt valenci. Piemēram, ja elements ir ar vērtību +2, tad saķerot elektronu tā vērtība mainās uz +1. Liela daļa pārejas grupas metālu spēj mainīt valenci. Par elektronu ķērāju var kalpot arī vakances, kas tika radītas apstarošanas procesā, tādējādi veidojot F-centru. Vēlāk stimulējot šo defektu ar gaismu vai temperatūru, elektrons tiek pacelts ierosinātā stāvoklī, pēc tam tas rekombinē ar caurumiem, vai papildus jonizētiem joniem, tādējādi atgriežot kristālu iepriekšējā stāvoklī un izstarojot gaismas kvantu. Respektīvi, process ir atgriezenisks un šādu ierīci var lietot atkārtoti. Būtiski svarīgs ir šo defektu radīšanas un sagraušanas cikliskums, respektīvi, iespējams šādu apstarošanas-izmērīšanas procesu veikt vairākkārt, kā arī iespēja izmērīt enerģijas daudzumu, kas rodas enerģijas atbrīvošanas procesā.

Lai iegūtu informāciju par jonizējošā starojuma dozu, ir nepieciešams izmērīt šī starojuma radīto relatīvo defektu koncentrāciju. Pie tam šī koncentrācija ir kādā sakarībā ar starojuma dozu—vēlams, ka tā būtu lineāra dozai mainoties pa vairākām kārtām. Tas paplašina šāda dozimetra pielietojšanas diapazonu. Rekombinējot elektroniem no vadītspējas zonas 6, var



2.12.zīm. PSL un TSL procesu attēlojums zonu shēmā.

notikt gaismas izstarošana (luminescence) 3, pēc luminescences intensitātes var noteikt jonizējošā starojuma dozu. Šādu augstāk aprakstīto procesu sauc par **PSL**. Gadījumā, ja stimulācija notiek karsējot kristālu, tad šādu procesu sauc par Termostimulēto luminescenci (**TSL**). Defektu, kas tiek stimulēts **PSL** procesā sauc par elektronu ķērājcentru, bet defektu, ar kura palīdzību tiek nolasīta enerģija – par luminescences centru. Bieži par luminescences centru izvēlas **Re** elementus, jo šie elementi pat nelielā koncentrācijā ļoti intensīvi luminiscē.

2.4. Fluorīdu kristālu optiskās īpašības

2.4.1. LBF kristālu optiskās īpašības

LBF absorbcija

LBF ir plata aizliegtā zona (>10 eV), vizuāli tas ir caurspīdīgs, fundamentālās absorbcijas mala ir pie 123 nm [38]. Ar jonizējošo starojumu apstarots kristāls nokrāsojas zaļā krāsā. Starojuma rezultātā izveidojas trīs pamata absorbcijas joslas [39] ar maksimumiem 270 nm, 320 nm un 430 nm, kā arī vājākas absorbcijas joslas ar maksimumiem 630 nm un 740 nm. Joslas 270 nm–430 nm tiek uzskatītas par F–tipa centriem [39]. Darbā [11] tika aplūkoti rezultāti, apstarojot **LBF** kristālu ar ātrajiem elektroniem (1,5 MeV), kā rezultātā tika iegūtas absorbcijas joslas ar maksimumiem 260 nm, 420 nm, 632 nm, 386 nm, 480 nm un 345 nm. Izņemot pēdējo, 345 nm joslu, visas tika izskaidrotas kā F–tipa centri [11].

LBF kristālu luminiscence

Daudzos darbos ir iegūtas dažādas luminiscences, joslas LBF kristālam, gan neapstarotam, gan arī apstarotam ar jonizējošu starojumu. Ka vienu, no būtiskākajām luminiscences joslām var pieminēt joslu ar luminiscences maksimumu 420 nm–430 nm, un tai atbilstošas ierosmes un arī absorbcijas joslas rajonā no 150 nm līdz 300 nm, daudzos darbos tas tiek identificēts kā skābekļa O^{2-} jons. Luminiscence ir O^{2-} jona ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ pārejas. Tiek uzskatīts, ka O^{2-} jons viegli ieaug sārnu fluorīdu kristālreizģī, jo tā jona rādiuss labi sakrīt fluora jona rādiusu (1.33 Å).

Ar jonizējošu starojumu apstarotu kristālu ierosinot absorbcijas joslā 630 nm, parādās luminiscence ar intensitātes maksimumu pie 700 nm [11]. Šī luminiscence tiek identificēta kā F_2^+ centra luminiscence.

Pēc apstarošanas ar RTG LBF kristālā ir novērota arī TSL [39]. Šīs luminiscences joslas ir robežās no 300 nm–380 nm, un tiek saistīts ar lādiņa pārneši no F–tipa centriem uz V_K centriem. TSL maksimums ir pie temperatūras 120 K. Arī darbā [40] tiek novērota ar Eu^{3+} aktivēta LBF kristāla TSL, ar raksturīgu Eu luminiscenci, kuras intensitātes maksimumi ir novērojami pie 390, 420, 460 un 520 K temperatūrām.

Ir iegūtas luminiscences joslas darbos, kur tika pētīti LBF kristāli ar piemaisījumiem, tostarp arī reto zemju piemaisījumiem— Ce^{3+} un Eu^{2+} [15]. Tika iegūta Ce^{3+} un Eu^{2+} PSL ar stimulācijas joslām spektra rajonā no 500 nm–700 nm.

2.4.2. LYF un LGF kristālu optiskās īpašības

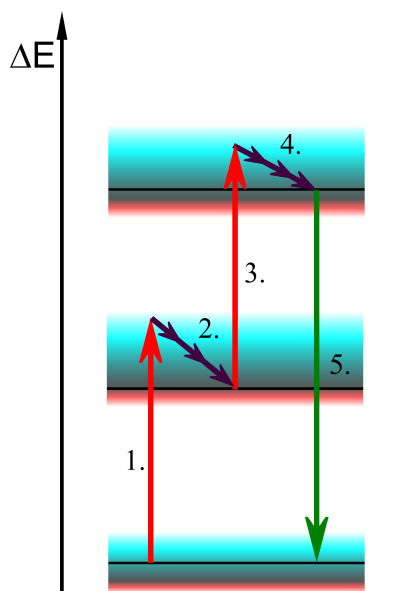
Šie kristāli izraisa interesi galvenokārt, kā lielas jaudzas lāzeru matricas. Ņemot vērā to, ka pēdējos gados ievērojami ir pieaugusi IR un VIS lāzerdiožu jauda, kas tiek lietotas cievielu lāzeru optiskai stimulācijai, šie kristāli ir kļuvuši daudz pētīti sakarā ar Re leģējumiem. Tiek lietoti ļoti pazīstami Re leģējumi, kā, piemēram, Yb^{3+} [5] un [41]. Citā darbā ir pieminēti Nd^{3+} , Ho^{3+} ([24]) un Tm^{3+} ([5]).

2.5. OxFGC optiskās īpašības

2.5.1. Parametriskā pastiprināšana (PP)

Pateicoties Re elementu īpašai elektroniskajai struktūrai, tiem piemīt spēja absorbēt un pēc tam izstarot gaismu ar ļoti augstu efektivitāti, tāpēc tos ļoti plaši izmanto kā aktivatorus dažādās optiskās matricās tostarp arī stiklos un stiklu keramikā.

Izmantojot **Re** aktivatoru enerģētiskos līmeņus ir iespējams realizēt **PP**. Tas nozīmē veikt gaismas enerģijas palielināšanu, piemēram, transformējot **NIR** apgabala gaismu uz **VIS** gaismu. **PP** process ir attēlots 2.13.zīmējumā. 1.posmā aktivators tiek ierosināts ar **NIR** fotonu, tālāk otrajā posmā ierosinātais stāvoklis zaudē enerģiju ar fononu starpniecību, kamēr ierosināto aktivatora jonu sasniedz vēl viens **NIR** fotons un jons nonāk vēl augstākā ierosinājuma stāvoklī (3.posms). Vēlāk ierosinājuma enerģija tiek zaudēta (4.posms), līdz elektrons nonāk tādā ierosinātā stāvoklī, no kura ir iespējams izstarojuma pāreja no ierosināta stāvokļa uz pamata stāvokli.



2.13.zīm. **PP** enerģētisko ierosinājumu modelis.

PP procesa kvantu efektivitāte ir ļoti svarīgs raksturlielums tā praktiskajiem pielietojumiem, kas ļoti lielā mērā ir atkarīgs gan no vides fononu īpašībām, gan arī no aktivatoru enerģētisko stāvokļu novietojuma un optisko pāreju īpašībām. Nereti par aktivatoriem izmanto vairākus **Re** elementus, kur enerģijas pārnese var notikt no viena **Re** jona uz otru, piemēram, darbos [7, 28, 33, 36, 42, 43].

Kā viens no vides fononu raksturojošiem lielumiem ir maksimālā fononu enerģija. Jo lielāka maksimālā fononu enerģija, jo vairāk enerģija novirzās bezizstarojuma procesiem, kas savukārt samazina kvantu efektivitāti. Vienkāršiem stikliem maksimālā fononu enerģija ir ar kārtu 1000 cm^{-1} . Piemēram, borāta stiklam tā ir 1250 cm^{-1} , silikātiem—1100 cm^{-1} . Kā viens no veismīgākajiem materiāliem **PP** procesam ir **ZBLAN** (**ZrF₄**—

BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF) stikls, kura maksimālā fononu enerģija ir 580 cm⁻¹ un tā kvantu efektivitāte sasniedz 4 % izmantojot **Pr³⁺** aktivatoru [30]. Taču, ja par bāzes matricu izmanto kādu no stikliem, kas ir nederīgi praktiskiem **PP** pielietojumiem, un tajā tiek izaudzēti fluorīdu nanokristāli, tad ir iespējams sasniegt 7–8 % efektivitāti. Šādā materiālā par optiski aktīvo vidi kalpo ar aktivatoriem leģētie nanokristāli. Piemēram, **OxFGC**, kur sastāvs ir **30SiO₂-15Al₂O₃-17PbF₂-29CdF₂-4YF₃-5ZnF₂** fononu enerģija ir 235 cm⁻¹ un kvantu efektivitāte sasniedz 7 % [30].

3. nodaļa

Darba metodika

3.1. Eksperimentālās iekārtas

Darbā tika izmantotas sešas eksperimentālās iekārtas, trīs no tām ir kristālu audzēšanas iekārtas, kas tika paredzētas kristālu audzēšanai pēc **Cz**, **Kp** un **BS** metodēm. Pārējās ir optisko pētījumu iekārtas, viena ir absorbcijas mērījumiem, otra – kristālu luminiscences mērījumu iekārta, bet trešā ir modificējama iekārta luminiscences un absorbcijas mērījumiem.

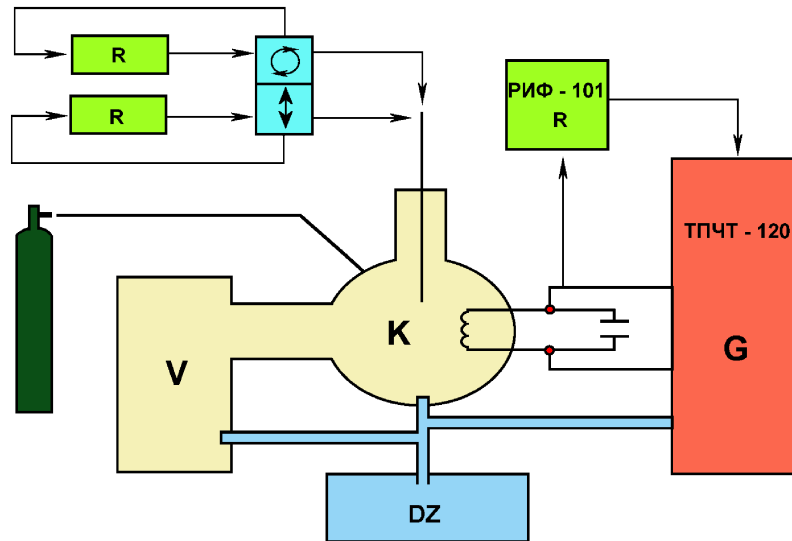
3.1.1. Kristālu audzēšanas iekārtas

Kristālu audzēšanas iekārta ДОНЕЦ 3

Kristālu audzēšana iekārta pēc **Cz** un **BS** metodēm ДОНЕЦ 3 ir uzrādīta 3.1.zīmējumā. Ģenerators **G** ir pieslēgts pie svārstību kontūra **LC**, ģenerators frekvence ir rezonansē ar **LC** rezonanses pašsvārstību frekvenci. Indukcijas spole atrodas kameras **K** iekšienē un ar tās palīdzību tiek sildīts tīģelis. Ģenerators izejas jauda tiek stabilizēta ar regulatora РИФ–101 palīdzību. Kamera ir pievienota pie vakuuma sistēmas **V**, kā arī pie dzesēšanas sistēmas **DZ**. Vertikālais stienis, kas ir ievadīts kameras iekšienē, kristāla audzēšanas procesa laikā rotē, kā arī tas tiek vertikāli vilkts virzienā uz augšu vai arī uz leju. Šie abi mehānismi tiek elektroniski stabilizēti ar regulatoriem **R**, kas ir savienoti ar atgriezenisko saiti. Kamera ir pievienota arī pie gāzu ieplūdes sistēmas.

Kristālu audzēšanas iekārta ДОНЕЦ 2

Kristālu audzēšanas iekārta ДОНЕЦ 2 ir attēlota 3.2.zīmējumā. Atšķirībā no ДОНЕЦ 3, tīģelis kamerā **K** tiek sildīts ar barošanas avotu **B**, izmantojot rezistīvu sildītāju, sastāvošu no trijām daļām, kas ir attēlotas



3.1.zīm. Kristālu audzēšanas iekārtas ДОНЕЦ 3 principiālā shēma.

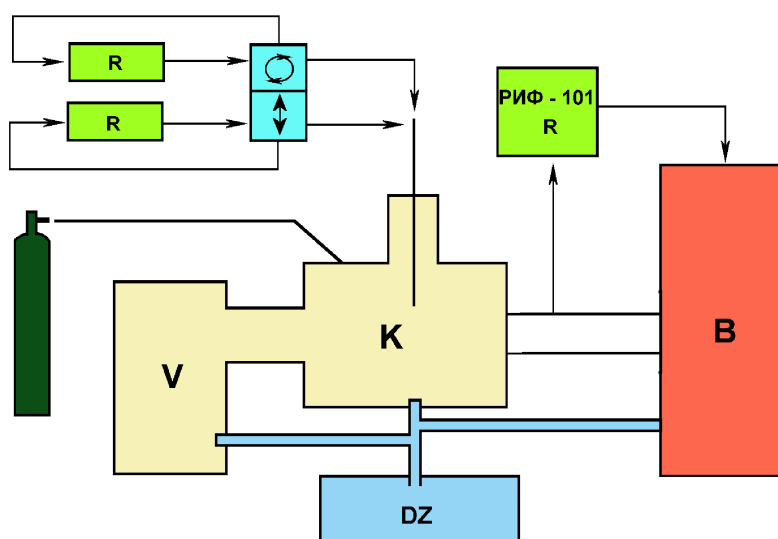
Simbols	Paskaidrojums
R	Elektroniski regulatori ar atgriezenisko saiti
V	Vakuuma sūkņēšanas iekārtas
K	Kamera kristālu audzēšanai (Tilpums–75 l)
G	Maiņstrāvas ģenerators 2400 Hz, $P_{nom} = 120$ kW
DZ	Ūdens dzesēšanas iekārtas

3.1. tabula 3.1.zīmējumā uzdoto simbolu skaidrojums.

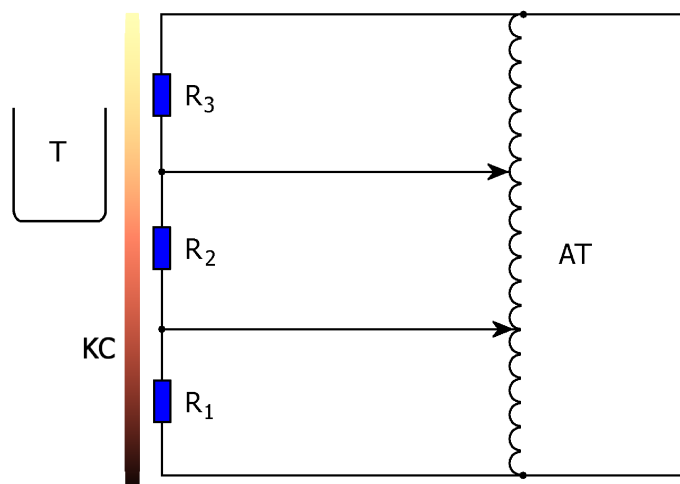
Simbols	Paskaidrojums
R	Elektroniski regulatori ar atgriezenisko saiti
V	Vakuuma sūkņēšanas iekārtas
K	Kamera kristālu audzēšanai (Tilpums 50 l)
B	Maiņstrāvas barošanas avots 50 Hz, $U = 0-240$ V
DZ	Ūdens dzesēšanas iekārtas

3.2. tabula 3.2.zīmējumā uzdoto simbolu skaidrojums.

3.3.zīmējumā, kur **T** ir tīģelis, **AT**–autotransformators, **KC**–korunda cilindrs un **R₁**, **R₂**, **R₃** ir dažādas pretestības, kas izveidotas no **Mo** stieples. Pārējās principiālā shēmas daļas ir līdzīgas kā ДОНЕЦ 3.



3.2.zīm. Kristālu audzēšanas iekārtas ДОНЕЦ 2 principiālā shēma.



3.3.zīm. Trīsdaļīga rezistīvā sildītāja elektriskā shēma.

Kristālu audzēšanas iekārta ДОНЕЦ 1

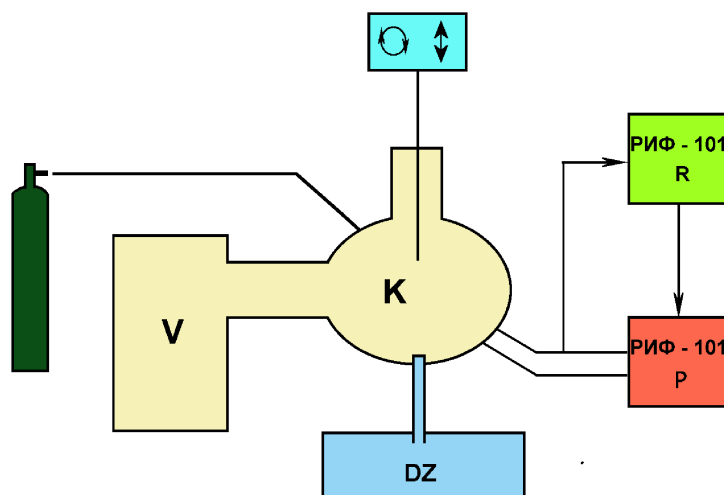
Salīdzinot ar abām iepriekšējām kristālu audzēšanas iekārtām, ДОНЕЦ 1 ir visvienkāršākā, kā arī visnestabilākā. Šai iekārtai nav iekļauta rotācijas un vilkšanas stabilizēšana, izmantojot regulatorus. Tomēr elektriskā stabilitāte tai ir samērojama ar iepriekš minētajām iekārtām.

Kamerā **K** atrodas rezistīvs sildelements (**RS**), kas ir veidots no **C** cau-

Simbols	Paskaidrojums
R	Elektronisks regulators ar atgriezenisko saiti
V	Vakuuma sūkņēšanas iekārtas
K	Kamera kristālu audzēšanai (Tilpums 20 l)
P	Spēka barošanas bloks ПИФ-101
DZ	Ūdens dzesēšanas iekārtas

3.3. tabula 3.4.zīmējumā uzdoto simbolu skaidrojums.

rules, kurā ir iegrebtas rievas speciālā veidā, lai aktīvā pretestība būtu maksimāla. Starp spēka bloku **P** un **RS** atrodas pazeminošs transformators (attiecība 10:1). **RS** jauda tiek regulēta ar regulatora **R** palīdzību. Papildus, kamerai ir izveidota gāzu ieplūdes sistēma, vakuumsistēma **V** un dzesēšanas sistēma **DZ**. Iekārta ДОНЕЦ 1 ir attēlota 3.4.zīmējumā.



3.4.zīm. Kristālu audzēšanas iekārtas ДОНЕЦ 1 principiālā shēma.

3.1.2. Absorbcijas mērīšanas iekārta

Ekspērimētos tiek pielietota standarta, ar datoru vadāma absorbcijas mērīšanas iekārta **SPECORD M40** (3.5.zīm.). Šis spektrometrs ir paredzēts absorbcijas mērījumu veikšanai gaismas redzamajā, ultravioletajā un tuvā infrasarkanajā diapazonā (200 nm–900 nm). 3.4.tabulā ir uzskaitītas galvenās iekārtas sastāvdaļas.

Simbols	Paskaidrojums	Simbols	Paskaidrojums
1.	Monohromatora režģis	13.	Sfērisks spogulis
2.	Monohromatora ieejas sprauga	14.	Sfērisks spogulis
3.	Toroidālais spogulis	15.	Fotoelektronu daudzkārtotājs
4.	Plakans spogulis lampu pārslēgšanai	16.	Cilindriska lēca
5.	Sākummonohromatora režģis	17.	Paraugš
6.	Deiterija lampa	18.	Parauga kanāla logs
7.	Halogēna lampa	19.	Modulatora spogulis
8.	Salīdzināšanas kanāla logs	20.	Aptvere ar 4 filtriem
9.	Salīdzināšanas paraugs	21.	Monohromatora izejas sprauga
10.	Cilindriska lēca	22.	Monohromatora spogulis
11.	Sfērisks spogulis	23.	Monohromatora spogulis
12.	Sfērisks spogulis		

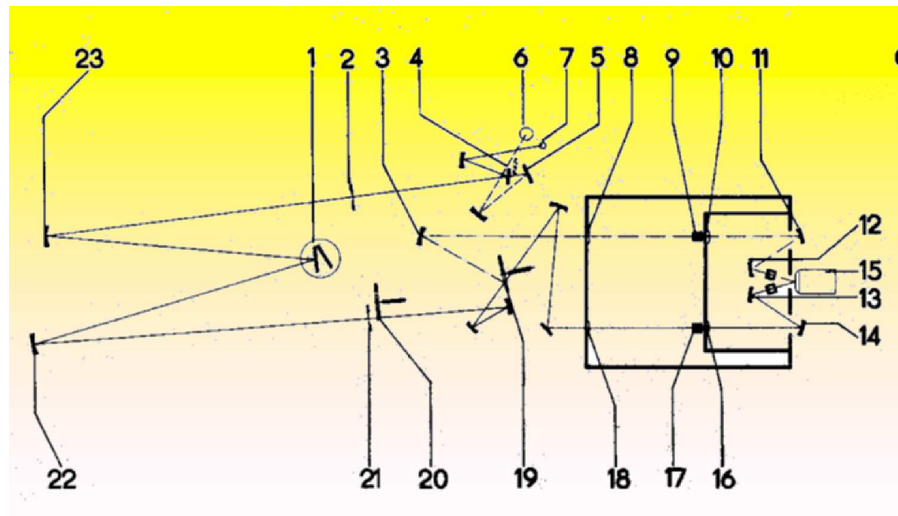
3.4. tabula: Spektrometra SPECORD M40 galveno sastāvdaļu uzskaitījums.

3.1.3. Luminiscences mērīšanas iekārta

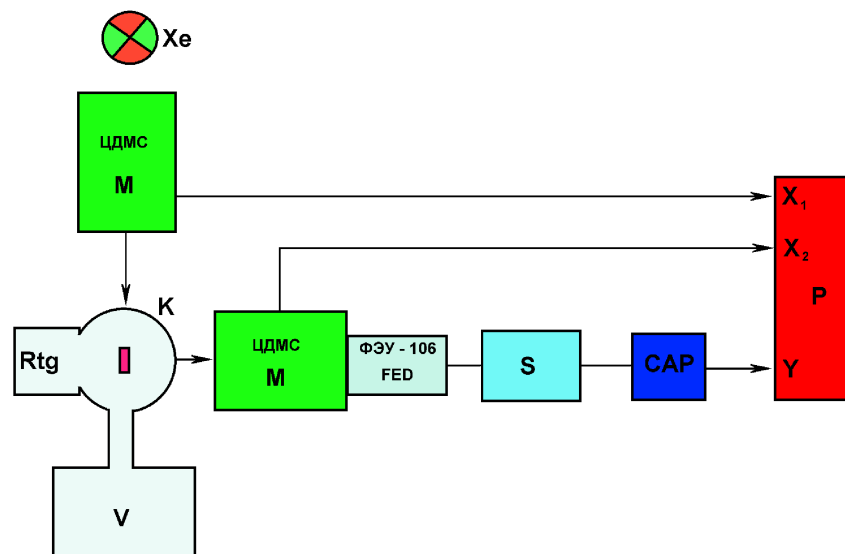
Kristālu luminiscences mērīšanas iekārta ir attēlota 3.6.zīmējumā. Caur monohromatoru **M**, paraugs tiek apgaismots ar ksenona lampu **Xe**. Luminiscējošā gaisma perpendikulāri ierosmes gaismai nonāk otrā monohromatorā, un tālāk tiek pārveidota elektriskajā signālā, izmantojot fotoelektronu daudzkārtotāju (**FED**) $\Phi\Theta Y-106$. Izmantojot selektoru **S**, **FED** darbojas fotonu skaitīšanas režīmā. Lai signālu novadītu uz pašrakstītāja **P Y** asi, tas tiek pārveidots ar ciparu-analogā pārveidotāja (**CAP**) palīdzību. Pašrakstītāja **X** ass tiek pievienota vai nu luminiscences monohromatoram **X₂**, vai arī ierosmes monohromatoram **X₁**.

3.1.4. Konfigurējama absorbcijas un luminiscences mērījumu iekārta

Eksperimentālā iekārta tika izmantota divās konfigurācijās, vienā gadījumā tā tika izmantota absorbcijas mērījumiem 3.7.zīm., otrā-ierosmes-



3.5.zīm. Spektrometra SPECORD M40 dubultmonohromatora shēma.



3.6.zīm. Kristālu luminescences mērīšanas iekārta.

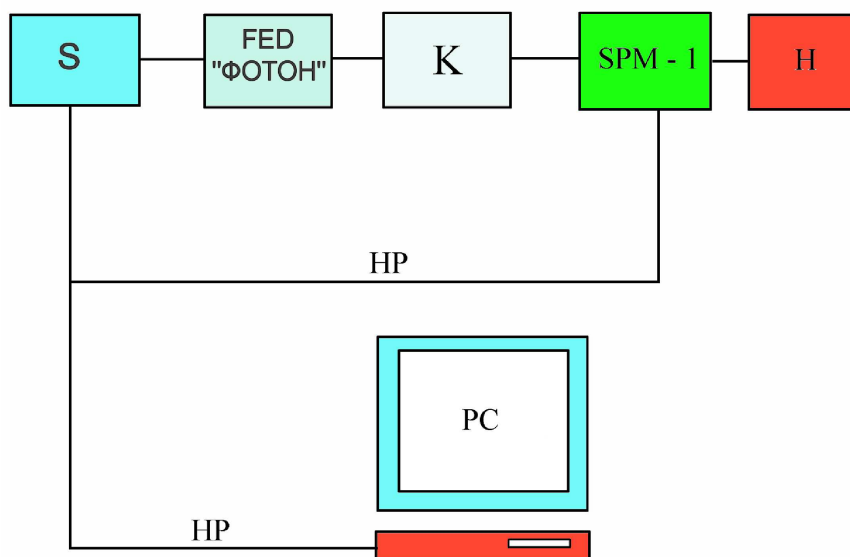
luminescences mērījumiem 3.8.zīm. un termiskās dzišanas mērījumiem.

3.2. Paraugu raksturojums

3.2.1. Fluorīdu kristālu paraugi

Simbols	Paskaidrojums
Xe	Ksenona lampa
M	Monohromators 1200 sv/mm
Rtg	Rentgenstaru lampa
V	Vakuuma sūkņēšanas iekārtas
FED	Fotoelektronu daudzkārtotājs
S	Selektors
CAP	Ciparu-analogais pārveidotājs
K	Kriostats
P	Pašrakstītājs

3.5. tabula 3.6.zīmējumā uzdoto simbolu skaidrojums.

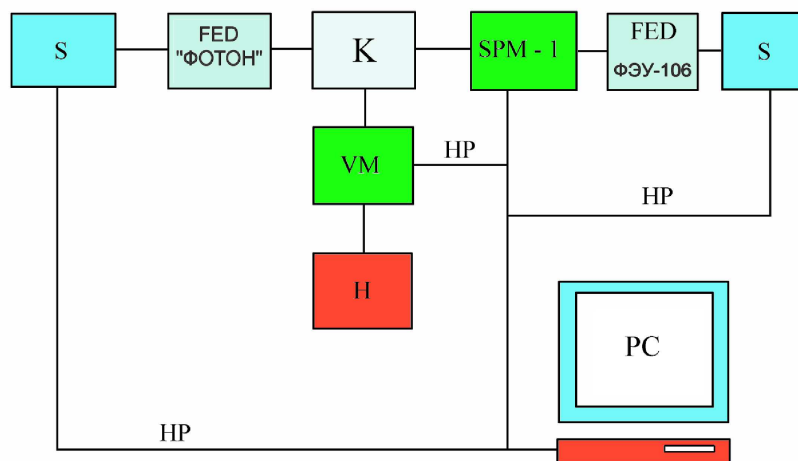


3.7.zīm. Absorbcijas mērījumu iekārtas vienkāršota shēma.

3.7.tabulā ir uzdoti visi fluorīdu kristālu paraugi, kas tika izmantoti šajā darbā rezultātu apkopošanai. 19 kristāli ir **LBF**, 8-**LYF** un 3 ir **LGF** kristāli.

Kolonnā “Sastāvs, simbols” ir norādīts kristāla sastāvs saīsinātā veidā, simbols “.” tiek lietots, ja izejmateriālam ir pievienotas vielas, kas veido leģējumu kristālā. Šo elementu koncentrācija izejmateriālā nepārsniedz 1 mol.%. Elementi ir norādīti aiz “.” simbola un atdalīti ar komatu. “=” simbols ir norādīts, ja tiek lietoti vienādi sastāvi un piejaukumu elementi.

Kolonnā “Metode/Ātrums” ir norādītas audzēšanas metodes t.i. **Cz**, **BS**, vai **Kp**. **Cz** metodes gadījumā skaitlis nozīmē vilkšanas ātrumu mm/h



3.8.zīm. Ierosmes un luminiscences pētījumu iekārtas vienkāršota shēma.

Simbols	Paskaidrojums
K	Kriostats
VM	Vakuummohromators
HP	GPIB sasaiste
PC	Dators
FED	Fotoelektronu daudzkāršotājs
S	Selektors
H	Ūdeņraža lampa
SPM-1	Kvarca prizmas mohromators

3.6. tabula 3.7. un 3.8.zīmējumos uzdoto simbolu skaidrojums.

virzienā uz augšu, **BS** metodes gadījumā—vilkšanas ātrumu mm/h virzienā uz leju. **Kp** metodei skaitlis nozīmē kausējuma dzesēšanas ātrumu °C/h.

Kolonna “Vakuums” norāda kameras vakuuma kvalitāti (mmHg) pirms neitrālas vai reaktīvas gāzes (kolonna “Atmosfēra”) ievadīšanas.

3.7. tabula: Darbā lietotie fluorīdu kristāli un to audzēšanas raksturliešumi.

Nr.	Datums (dd.mm.yyyy)	Sastāvs, simbols	Metode/ Atrums	Tiģelis	Atmosfēra	Vakuums (mmHg)	Iekārta	Piezīmes
1.	01.03.1999	#LBF	Cz/1,2	C	Ar	10 ⁻²	ДОНЕЦ 3	Izejmateriāls tiek apliets ar HF un žāvēts 8 st. 120 °C
2.	28.09.2000	#LBF:Fe	BS/1,0	C	Ar	10 ⁻²	ДОНЕЦ 3	
3.	05.11.2001	#LBF:Ag	BS/1,0	C	Ar	10 ⁻²	ДОНЕЦ 3	Par Ag ²⁺ piejaukumu izmanto Ag ₂ CiBr. Pēc audzēšanas izsēdies metālisks Ag.
4.	14.02.2002	#LBF:Co	BS/1,0	C	Ar + 1%CF ₄	10 ⁻³	ДОНЕЦ 2	CF ₄ iegūts sadalot teflonu
5.	01.02.2002	#LBF:Ni	BS/1,0	C	Ar + 1%CF ₄	10 ⁻³	ДОНЕЦ 2	CF ₄ iegūts sadalot teflonu
6.	04.03.2002	#LBF=1	Cz/1,0	Pt	Ar	10 ⁰	ДОНЕЦ 3	Bojāta vakuumsistēma.
7.	08.05.2002	#LBF=2	Cz/1,0	Pt	Ar	2·10 ⁻⁴	ДОНЕЦ 3	
8.	23.05.2002	#LBF=3	Cz/0,6	Pt	20%H ₂ + 80%N ₂	4·10 ⁻⁵	ДОНЕЦ 3	
9.	24.02.2003	#LBF:Cd	Cz/1,0	Mo	Ar	10 ⁻²	ДОНЕЦ 3	
10.	14.03.2003	#LBF:Cd,Pb	Cz/1,0	Mo	Ar	10 ⁻²	ДОНЕЦ 3	
11.	03.04.2003	#LBF:Na,Eu,Fe	Cz/1,0	Mo	Ar + 7%HF	10 ⁻²	ДОНЕЦ 3	NaF legējumu veido NaF·HF.
12.	16.04.2003	#LBF:Na,Eu,Cr	Cz/1,0	Mo	Ar + 7%HF	10 ⁻²	ДОНЕЦ 3	NaF legējumu veido NaF·HF.
13.	18.04.2003	#LBF:Ce	Cz/1,0	Mo	Ar + 7%HF	10 ⁻²	ДОНЕЦ 3	NaF legējumu veido NaF·HF.
14.	26.04.2003	#LBF:Eu	BS/1,0	Mo	Ar	10 ⁻²	ДОНЕЦ 2	
15.	15.01.2004	#LBF:Cr,Fe	Cz/1,0	Mo	Ar + 7%HF	10 ⁻²	ДОНЕЦ 1	NaF legējumu veido NaF·HF.
16.	19.03.2004	#LBF:Mn,Ce	Cz/1,0	Mo	Ar + 7%HF	10 ⁻²	ДОНЕЦ 1	NaF legējumu veido NaF·HF.

17.	30.03.2004	#LYF		Cz/2,4	Mo	Ar + 7%HF	10 ⁻²	ДОНЕЦ 1	NaF legējumu NaF·HF.	veido
18.	06.04.2005	#LYF=1		Cz/2,4	Mo	Ar	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
19.	28.06.2005	#LYF=2		Cz/2,4	Mo	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1	Izejmateriāls izturēts va- kuumā 2 nedēļas.	
20.	29.06.2005	#LYF=3		Cz/2,4	C	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
21.	04.07.2005	#LYF:Ti,In		Cz/2,4	C	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
22.	06.07.2005	#LYF:Ni		Cz/2,4	C	40%Ar + 54%He + 6%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
23.	11.07.2005	#LYF:Ni,Bi		Cz/2,4	C	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
24.	14.07.2005	#LYF:Ce		Cz/2,4	C	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
25.	07.03.2006	#LBF=4		Kp/1,0	C	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
26.	19.03.2006	#LGF=1		Kp/1,0	C	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
27.	25.03.2006	#LBF:Fe=1		Kp/1,0	C	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
28.	25.04.2006	#LBF:Fe=2		Kp/1,0	C	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
29.	17.05.2006	#LGF=2		Kp/1,0	Pt	50%Ar + 45%He + 5%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		
30.	22.09.2006	#LGF=3		Kp/1,0	Pt	90%He + 10%F ₂	10 ⁻¹	ДОНЕЦ 1		

3.2.2. Izejvielas fluorīdu kristālu iegūšanai

3.8.tabulā ir uzdotas izejvielas, kas lietotas 3.7.tabulā norādīto kristālu audzēšanai.

Vielā	tīrība (%)	konsistence
LiF	99,999	kristāls
YF ₃	99,999	pulveris
GdF ₃	99,999	pulveris
Tl/In	99,9	metālisks šķidrums
BiF ₃	99,9	pulveris
BaF ₂	99,999	kristāls
FeF ₂	99,99	pulveris
Ag ₂ ClBr	99,99	pulveris
CoF ₂	99,99	pulveris
NiF ₂	99,99	pulveris
CdF ₂	99,99	pulveris
PbF ₂	99,99	pulveris
EuF ₃	99,99	pulveris
CrF ₂	99,99	pulveris
MnF ₂	99,99	pulveris
CeF ₃	99,99	pulveris
Atmosfēra		
Vielā	tīrība (%)	konsistence
Ar	99,99	gāze
C ₂ F ₂	99,99	plastmasa
N ₂ /20%H ₂	99,9999	gāze
NaF·HF	97,5	pulveris
He/10%F ₂	99,999	gāze

3.8. tabula: Izejvielu raksturojums fluorīdu kristālu audzēšanai.

3.2.3. OxFGC paraugi

3.9.tabulā ir uzdoti visi OxFGC paraugi, kas tika izmantoti šajā darbā rezultātu apkopošanai. Kolonnā "Sastāvs" ir norādīts OxFGC sastāvs saīsinātā veidā, skaitlis pirms katra elementa norāda sastāva attiecību mol.%. Kolonnā "Laiks" ir norādīts sintēzes laiks, kolonnā "Temp" - sintēzes temperatūra. Skaitlis, kas kolonnā "Fluorīda komponente", ir uzrādīts pirms fluorīda komponentas ir sastāva attiecība mol.%, tāpat arī kolonnā "Aktivators". Saskaitot skaitļus, kas ir kolonnās "Sastāvs", "Flu-

orīda komponente” un “Aktivators” tiek iegūts 1, kas atbilst 100 mol.%. Kolonnā “Apstrāde” ir norādīts parauga karsēšanas temperatūra un laiks.

Datums	Simbols	Sastāvs	Laiks (min.)	Temp. (°C)	Fluoriāda komponente	Aktivators	Apstrāde	
							Temp. (°C)	Laiks (min.)
03.05.2005	#BL	0.85B ₂ O ₃ -0.15Li ₂ O	60	1000	-	-	-	-
09.05.2005	#BL:Ce	0.85B ₂ O ₃ -0.15Li ₂ O	60	1000	-	0.002Ce ³⁺	-	-
10.05.2005	#BLLa:Ce	0.83B ₂ O ₃ -0.07Li ₂ O	60	1000	0.1LaF ₃	0.002Ce ³⁺	-	-
25.06.2006	#BLLaLiGd:Ce	0.54B ₂ O ₃ -0.27K ₂ O	60	1000	0.09LaF ₃ ⁻ 0.02LiF ⁻	0.002Ce ³⁺	-	-
07.02.2006	#BLLa:Ce1	0.85B ₂ O ₃ -0.05Li ₂ O	60	1100	0.08GdF ₃	0.002Ce ³⁺	-	-
07.02.2006	#BLLa:Ce1	0.85B ₂ O ₃ -0.05Li ₂ O	60	1100	0.1LaF ₃	0.002Ce ³⁺	600	240
07.02.2006	#BLLa:Ce1	0.85B ₂ O ₃ -0.05Li ₂ O	60	1100	0.1LaF ₃	0.002Ce ³⁺	670	240
24.01.2007	#BLLa:Er	0.67B ₂ O ₃ -0.13Li ₂ O	60	1200	0.18LiF ₃	0.02Er ³⁺	-	-
24.01.2007	#BLLa:Er1	0.67B ₂ O ₃ -0.13Li ₂ O	60	1200	0.18LiF ₃	0.02Er ³⁺	470	40
24.01.2007	#BLLa:Er2	0.67B ₂ O ₃ -0.13Li ₂ O	60	1200	0.18LiF ₃	0.02Er ³⁺	470	240

3.9. tabula: Darbā izmantotie **OxFGC** paraugi un to sintēzes galvenie raksturlielumi.

3.2.4. OxFGC izejvielas

3.10.tabulā ir uzdotas izejvielas, kas lietotas 3.9.tabulā norādīto OxFGC paraugu sintēzēšanai.

Vielā	tīrība (%)	konsistence
LiF	99,999	kristāls
GdF ₃	99,999	pulveris
ErF ₃	99,99	pulveris
Li ₂ CO ₃	99,99	pulveris
K ₂ CO ₃	99,99	pulveris
B ₂ O ₃	99,99	pulveris
CeF ₃	99,99	pulveris

3.10. tabula: Izejvielu raksturojums OxFGC sintēzei.

4. nodaļa

Rezultāti un diskusija

4.1. Fluorīdu kristālu audzēšana

Šajā sadaļā tiks apskatīti **LBF** paraugu, kas ir apkopoti 3.7.tabulā, audzēšanas rezultāti. Taču netiks apskatīts katrs konkrētais kristāls, bet tiks izdalīti secinājumi par visiem kopā, jo pretējā gadījumā rezultāti no autora viedokļa būtu grūti uztverami un mazsaistoši. Paraugi #LBF un #LBF:Fe (Nr.1.,2.: 3.7.tabula.) tikai izmantoti optisko īpašību noteikšanai un nav autora audzēti. Tāpēc to audzēšanas rezultāti nav iekļauti šajā apskatā.

4.1.1. LBF kristālu audzēšana

Audzēšanas metožu salīdzinājums

LBF kristāli tika audzēti izmantojot visas trīs šajā darbā apskatītās audzēšanas metodes. Starp 3.7.tabulā uzskaitītajiem **LBF** kristāliem, 10 gadījumos tika lietota **Cz** metode, 4–**BS** un 2–**Kp** metode.

Kristāli, kas tika audzēti pēc **Cz** metodes, salīdzinot ar **BS** metodi, ir caurspīdīgi un dzidri. Tajos nav manāmi gāzu ieslēgumi. Šiem kristāliem ir novērojams daudz dažādu plaisu, kas liecina par mehāniskiem spriegumiem kristāla iekšienē, kas savukārt norāda uz atsevišķu monokristālu bloku augstu kvalitāti (4.1.zīm.). Audzēšana pēc **Cz** metodes ir ļoti uzskatāma, kā arī izceļas ar ļoti vienkāršu siltummezgla konstrukciju. Taču mēs uzskatām, ka nopietna problēma ir **LiF** tvaikošana no kausējuma virsmas. Tvaikošana notiek tāpēc, ka kausējuma virsmas temperatūra ir ievērojami augstāka nekā tā kušanas temperatūra. Tāpēc veicot izejmateriālu sagatavošanu ir jāizvēlas nedaudz lielāks (2–3 mol.%) **LiF** pārsvars pār **BaF₂** nekā tas ir fāžu diagrammā (2.6.zīm.). Kā otrs būtisks trūkums ir kausējuma virsmas piesārņojums ar atmosfēras reakciju produktiem, galvenokārt tas attiecas



4.1.zīm. **LBF** kristāls iegūts audzējot pēc **Cz** metodes.

uz CF_4 , kas reaģējot ar kausējumu, sadalās par **C** un F_2 , tā rezultātā F_2 var izšķīst kausējumā, bet **C** nosēžas uz kausējuma virsmas un apgrūtina kristāla audzēšanas procesu. Neskatoties uz to, ar šo metodi ir iespējams izaudzēt neliela izmēra augstas kvalitātes kristālus. Šo kristālu kvalitāti lielā mērā nosaka **Cz** metodes īpašība, ka uz kristalizācijas virsmas ir liels temperatūras gradients, kā arī liela kausējuma atklātā virsma, kas veicina atmosfēras un kausējuma ķīmisko mijiedarbību.

Kristāli, kas tika audzēti pēc **BS** metodes, vizuāli bija ar gāzu ieslēgumiem, kas vietām pāriet polikristālā (4.2.zīm.). Parasti izaudzētais



4.2.zīm. **LBF** kristāls iegūts audzējot pēc **BS** metodes.

kristāls bija monolīts un tā iekšienē nebija novērojamas plaisas, kā tas bija audzējot pēc **Cz** metodes. Ļoti daudzos eksperimentos kristāls vispār netika iegūts. Tas ir saistīts ar **BS** metodes siltummezgla konstrukciju un

eksperimenta uzskatāmības trūkumu. Kontainers, kas atrodas siltummezgla iekšienē (2.3.zīm.), pārvietojoties, maina tā temperatūras sadalījuma konfigurāciju. Piemēram, ja kontainers atrodas siltummezgla augšgalā, atmosfēras konvektīvā kustība dzesē konteina sienas augšējā sildelementā, pie tam siltummezgla vāks ierobežo aukstas gāzes piekļūšanu, taču ja, kontainers ir daļēji izvirzījies caur diafragmu, tad konteina dzesēšana notiek apakšējā sildelementā. Apakšējā sildelementā ir ventilācijas atvere, kas nodrošina spēcīgu konvektīvas kustības dzesēšanu un jo lielāks konteina tilpums atrodas apakšējā sildelementā, jo vairāk kontainers tiek atdzesēts. Tas savukārt nozīmē, ka palielinās kristalizācijas ātrums, izmainās kristalizācijas frontes novietojums un forma. Šāda īpatnība pieprasa papildus siltummezgla konfigurēšanu. Augstāk minētās neērtības ir saistītas ar salīdzinoši nelielu temperatūras gradientu kristalizācijas frontē. Respektīvi, ir ilgstoši un precīzi jāizstrādā **LBF** kristālu audzēšanas pēc **BS** metodes tehnoloģija, lai palielinātu temperatūras gradientu. **BS** metode varētu atrast pielietojumu ražošanā, bet nevis fundamentāliem pētījumiem. **LBF** kristālu audzēšanu pēc **BS** metodes varētu pielietot piemēram **UV** vai **VUV** apgabala optisko logu un lēcu izgatavošanā, jo ar šo metodi ir iespējams izaudzēt noteiktas formas kristālus.

Kristāli, kas tika audzēti izmantojot **Kp** metodi, vizuāli bija dzidri un to izmēri bija maksimāli – tika izlietots viss izejmateriāls līdz eitektikai vienā monokristālā. Kristālā nebija novērojamas plaisas un ieslēgumi (4.3.zīm.). Neskatoties uz to, ka audzējot ar šo metodi, temperatūras gradients ir



4.3.zīm. **LBF** kristāls iegūts audzējot pēc **Kp** metodes.

ievērojami mazāks, kā tas ir **Cz** metodes gadījumā, šī metode mūsaprāt ir vispiemērotākā **LBF** kristālu audzēšanai ar nosacījumu, ja tiek nodrošināta augsta temperatūras stabilitāte. Ir iespējams nodrošināt lielu kausējuma

atklāto virsmu, turklāt piesārņojums no atmosfēras reakcijas produktiem neietekmē kristalizācijas procesu. Salīdzinot ar **Cz** metodi **LiF** tvaikošana ir tikai procesa sākumā, jo pazeminoties temperatūrai kausējuma virsma pārklājas ar kristālisku “cepuri”, kas pārtrauc turpmāku tvaikošanu. Tāpat kā **Cz** metodei ir vienkāršs siltummezgls. Bez iepriekš minētā temperatūras stabilitātes nosacījuma, svarīgi ir arī salīdzinoši liela izmēra siltumatvads, kas palielina temperatūras gradientu.

Apkopojot visas minētās audzēšanas metodes, par vispiemērotāko uzskatām **Kp** metodi. Šai metodei piemīt visas priekšrocības, kas ir **Cz** metodei, kā arī nepiemīt tās trūkumi. Lielu temperatūras gradientu, kāds ir nepieciešams **LBF** audzēšanai, var realizēt, izmantojot lielu siltumatvadu, kā arī paralēli reaktīvai atmosfērai pievienot kādu gāzi ar augstu siltumvadāmību, kā piemēram **H₂** vai **He**. Kā priekšrocību var uzskatīt vienkāršu mehānisko konstrukciju bez kustīgām detaļām, savukārt trūkums ir nepieciešamība pēc ļoti precīzas temperatūras stabilizācijas.

Kristalizācijas atmosfēra

Daudzus sārnu un sārmezņu halogenīdus var audzēt vakuumā, taču neskatoties uz to, ka **LBF** periktētiskā punkta temperatūra ir zemāka par abu izejvielu kušanas temperatūru, tomēr notiek intensīva **LiF** iztvaikošana. Tāpēc nepieciešams audzēšanas procesu veikt atmosfērā. Kristalizācijas atmosfēras spiediens ir apm. 1–1.1 bar liels. Šāds atmosfēras spiediens tiek izvēlēts, jo tas maksimāli iespējamais lietojot visas šajā darbā pieminētās kristālu audzēšanas iekārtas. Lielākajā daļā audzēšanas procesu par pamata atmosfēras komponenti tika lietots **Ar**, kuram papildus pievienotas dažāds ķīmiski aktīvas gāzu komponentes.

Pirms atmosfēras iepildīšanas tika veikta gaisa izsūkņošana no kameras (paliekošās atmosfēras spiediens ir norādīts 3.7.tabulā), pēc tam vakuumā izejmateriāls tika izkarsēts temperatūrā apm. 400–500 °C 1 stundas garumā. Tas ir nepieciešams, lai atbrīvotos no dažādām organiskām vielām un citām viegli gaistošām paliekām. Ņemot vērā to, ka **LBF** kristāla izejvielas ir liela izmēra kristāli (skat. 3.8.tabula), izejmateriālu minimāli ietekmē dažādi atmosfēras iedarbības blakus efekti, kas rodas ilgstoši uzglabājot. Kā piemēram ūdens vai skābekļa šķīšana, kas ir īpaši nevēlama audzējot **LBF** kristālus. Vairākos eksperimentos tika pārbaudīta paliekošās atmosfēras ietekme uz kristāla optisko kvalitāti, kā piemēram salīdzinot paraugus #LBF=1, #LBF=2 un #LBF=3 (skat.3.7.tabula). Pirmajā gadījumā bija ļoti augsts paliekošās atmosfēras spiediens, kā rezultātā kristāls bija iekrāsojies dzeltenā krāsā. Pēc luminiscences pētījumiem tika konstatēts, ka kristālam ir ļoti plata luminiscences josla, kas parasti tiek piedēvēta skābekļa joniem. Otrajā un trešajā gadījumā bija ļoti zems paliekošās

atmosfēras spiediens, un vienā gadījumā par kristalizācijas atmosfēru izmantoju augstas tīrības H_2/N_2 maisījumu. Rezultātā starp šo kristālu absorbcijas mērījumiem būtiskas atšķirības netika novērotas, tas nozīmē, ka kristalizācijas atmosfēras gāze ar tīrību 99.99 % (šajā gadījumā **Ar**) ir apmierinoša mūsu eksperimentu veikšanai. Vēlāk tika konstatēts, ka 10^{-1} mmHg paliekošās atmosfēras spiediens arī ir apmierinošs.

Lielākajai daļai **LBF** kristālu tika konstatēta optiskā absorbcijas josla ar maksimumu apm. 200 nm, kas ir arī ierosmes josla zilās krāsas luminiscencei ar maksimumu 420 nm. Daudzos darbos tas tiek saistīts ar skābekļa klātbūtni kristālā, taču izaudzētais paraugs #LBF=3 tika izaudzēts augstas kvalitātes atmosfērā, bet zilās krāsas luminiscences intensitāte bija samērojama ar #LBF=2, #LBF:Cd un citiem **LBF** kristāliem, kuru atmosfēras kvalitāte bija ievērojami zemāka. Uzskatu, ka šis defekts ir saistīts ar kristāla steheometriskām novirzēm kristālā un konkrēti ar defektiem, kas ir saistīti ar fluora iztrūkumu kristālā. Procesa izejvielas tika optiski pārbaudītas, pēc kā netika konstatētas skābeklim raksturīgas absorbcijas joslas. Ja šis ir steheometriskais defekts, tad to skaitu ir iespējams ierobežot ar aktīvas atmosfēras palīdzību, kompensējot trūkstošo elementu.

Tika apskatītas divas aktīvas gāzes, kas varētu ietekmēt kristāla optisko tīrību. Viena no tām ir **HF**, bet otra—**CF₄**. **HF** gāze tika iegūta karsējot **NaF·HF**, kā rezultātā izdalās **HF**. Lietojot šo gāzi tika novēroti uzlabojumi **LBF** optiskajās īpašībās, no kā var secināt, ka aktīva atmosfēra ietekmē kristāla augšanas procesu. Diemžēl **NaF·HF** pulvera tīrība ir ļoti zema (skat. 3.8.tabulu.), kas visticamāk padara kausējuma fluorēšanas procesu neefektīvu, noreagējot ar ūdens, skābekļa un citu vielu piejaukumiem **NaF·HF** pulverī. Turklāt **HF** vārīšanās temperatūra ir tuva istabas temperatūrai (apm. 20 °C), tāpēc kristāla audzēšanas procesā 1 bar spiedienā tas pieņem šķidru agregātstāvokli un tam ir relatīvi zems tvaika spiediens, kas vēl vairāk samazina fluorēšanas efektu. **CF₄** gāze tika iegūta divos veidos. Viens no tiem ir teflona sadalīšana. Teflons ir polimērs, kura sastāvā ir **C** un fluors. Ja šo polimēru sadala karsējot, tad ir iespējams iegūt **CF₄** gāzi. Taču mūsu gadījumā audzēšanas procesa laikā varēja novērot, ka teflons iztvaiko un nosēžas uz kristālu audzēšanas kameras sienām. Tas nozīmē, ka nav iegūts vēlams efekts ko apliecina arī optiskie mērījumi. Otrs veids kā tika iegūta **CF₄** gāze ir lietojot **F₂**. **F₂** ir ļoti agresīva gāze, tapēc gatavojot audzēšanas procesu ir rūpīgi jāizvēlas siltummezgla materiāli. **F₂** augstās temperatūrās reaģē praktiski ar visiem metāliem, tāpēc siltummezgla izveidē nedrīkst lietot piemēram **Mo**, kas īpaši agresīvi reaģē jau temperatūrā līdz 300 °C. Tāpēc eksperimentā tiek lietotas **C** konstrukcijas, un **C** sildelements. **C** konstrukcijas procesa laikā uzkarst līdz apm. 500 °C temperatūrai, kas nodrošina ķīmisku reakciju starp **C** un **F₂**, veidojot **CF₄**. Bet **C** sildele-

ments ir ievērojami karstāks (apm. 1200 °C) un šī ķīmiskā reakcija ir atgriezeniska, jo CF_4 sadalīšanās temperatūra ir 800 °C. Rezultātā ir iegūta ķīmiski aktīva audzēšanas atmosfēra, kas ir tiešā saskarsmē ar kausējumu un reaģē ar to. Paraugi $\#\text{LBF}=4$, $\#\text{LBF}:\text{Fe}=1$ un $\#\text{LBF}:\text{Fe}=2$ tika audzēti šādā atmosfērā. Pirms kristālu audzēšanas kausējums tika atdedzināts 8–10 stundas. Šajā laikā notika kausējuma bagātināšana ar fluoru, apvienojot to ar atļaidināšanas procedūru, pēc audzēšanas tika iegūti optiski tīri **LBF** kristāli, kuriem nebija novērojama gaismas absorbcija un arī luminiscence ne iepriekš minētajos ne arī citos apgabalos kurus pieļauj šajā darbā izmantotās optiskās ierīces.

Apkopojot pieminētās kristalizācijas atmosfēras, var secināt, ka ir nepieciešama ķīmiski aktīva atmosfēra, lai izaudzētu optiski tīrus kristālus. Un vispiemērotākā no šeit lietotajām ir CF_4 . Taču **HF** atmosfēru uzskatām par vēl nepārbaudītu, un domājam, ka tās efektivitāte ir jāpārbauda, lietojot tīru **HF** gāzi pazeminātā atmosfēras spiedienā.

Konteineru materiāli

LBF kristālu audzēšanai tika izmantoti 3 veidu konteineri. Tie ir **C**, **Pt** un **Mo** konteineri. Salīdzinot šos materiālus, būtiskas atšķirības to lietošanā netika novērotas, izņemot gadījumos, kad ir spēcīga aktīvās atmosfēras iedarbība. Piemēram **Mo** tīģelis netika lietots tad, ja par aktīvo atmosfēru tika izvēlēta F_2 gāze.

4.1.2. LYF kristālu audzēšana

Kā iepriekš tika minēts, **LYF** kristālu audzēšanas metodika ir līdzīga, kā tas ir **LBF** kristāliem. Šajā sadaļā tiks apskatīti **LYF** paraugu, kas ir apkopoti 3.7.tabulā, audzēšanas rezultāti.

Audzēšanas metodes

LYF audzēšanai tika izvēlētas divas audzēšanas metodes t.i. **Cz** un **Kp**. **BS** metode netika izvēlēta tās komplikētās siltummezgla uzbūves un visai pieticīgo rezultātu dēļ, kas tika novēroti audzējot **LBF**.

Salīdzinot **LYF** kristālu ar **LBF** kristālu, kas tika audzēti pēc **Cz** metodes, var secināt, ka **LYF** kristāli aug ievērojami labāk. Tas ir—tika iegūti vizuāli dzidri kristāli, kuru audzēšanas ātrums ir 2–3 reizes lielāks par **LBF** kristāliem kā arī to monobloku izmēri ir ievērojami lielāki (1 cm^3) (4.4.zīm.). Taču neskatoties uz to, lai veiktu eksperimentu, papildus ir jāveic **YF₃** pulvera apstrāde. **YF₃** nav hidroskopiska viela, tomēr pulverī nedaudz izšķīst

4.4.zīm. **LYF** kristāls, iegūts audzējot pēc **Cz** metodes4.5.zīm.: **LYF** kristāls iegūts audzējot pēc **Cz** metodes no neatdedzināta kausējuma.

skābeklis un ūdens, kas atrodas gaisā. Tāpēc ilgstoši uzglabājot **YF₃** pulveri, tas var sabojāties. Kā rezultātā tiek izaudzēts kristāls, kuram ir zaļa krāsa un vizuāli necaurspīdīgs (4.5.zīm.). Lai attīrītu **YF₃** no šiem piemaukumiem, ir jāveic vairāku stundu izkarsēšana vakuumā apmēram 500 °C temperatūrā. Tas ļauj atbrīvoties no gaisa mitruma paliekām. Lai pilnībā attīrītu izejvielu, ir jāveic vairāku stundu izkarsēšana reaktīvā atmosfērā. Tāpēc, lai attīrītu izejvielas pirms audzēšanas, jāveic sekojoša procedūra. Izejvielas (**LiF** un **YF₃**) ievieto konteinerā, kuru savukārt ievieto kamerā no kuras tiek izsūknēts gaiss. Tad sūknēšanas procesa laikā izejvielas ir jāuzkarsē līdz 500 °C temperatūrā. Procedūra ir jāveic apmēram 4 stundas. Pēc tam kamera ir jāpiepilda ar aktīvu gāzi un jāpaaugstina tempe-

ratūra no 500 °C līdz 900 °C temperatūrai. Šādā temperatūrā izejvielas ir šķidrā stāvoklī un no šķidruma virsmas iztvaiko atlikušās gaistošās vielas, kā arī kausējuma virsmai mijiedarbojoties ar aktīvo atmosfēru ir iespējams bagātināt kausējumu ar fluoru, kā arī atbrīvoties no skābekļa paliekām. Šādā stāvoklī kausējums ir jāiztur apmēram 5–8 stundas. Jāpiebilst, ka ilgstoši kausējumu uzturot augstā temperatūrā, no tā virsmas iztvaiko **LiF**, tāpēc jo ilgāk notiek atdedzināšana, jo lielākai ir jābūt **LiF** komponentei izejvielu maisījumā. Fāžu diagrammā **LiF** un **YF₃** komponentu attiecība ir 50:50, bet veicot 2 stundu atdedzināšanas procedūru attiecībai ir jābūt 51:49, kur pārsvarā ir **LiF**. Parasti **LiF** pārsvars ir nedaudz lielāks, jo **LYF** kristāla augšana notiek pat pie **LiF** pārsvara, kura attiecība ir attiecības 70:30, bet, ja kādu iemeslu dēļ **LiF** koncentrācija būs mazāka par 50 mol.%, tad **LYF** kristāla vietā augs **YF₃** kristāls, līdz tiks sasniegta vajadzīgā attiecība 50:50. Taču arī tad sistēma ir labila un kvalitatīvu kristālu nevar iegūt.

Apskatot **LYF** kristālu audzēšanu pēc **Kp** metodes, tad izaudzēto **LYF** kristālu apraksts pilnībā atbilst **LBF** kristālam, kas tika audzēts pēc **Kp** metodes. Kristāls ir dzidrs, caurspīdīgs un sastāv no viena vai tikai dažiem monoblokiem, bez plaisām, kā arī tiek izlietots absolūti viss izejmateriāls bez eitektikas. Kā varēja paredzēt, arī tā dzesēšanas ātrums ir 2–3 reizes lielāks salīdzinot ar **LBF**, līdzīgi kā tas ir salīdzinot abu kristālu **Cz** metodi.

Kopumā var pieminēt, ka tāpat kā tas ir **LBF** kristālam, tā arī **LYF** kristālam vispiemērotākā ir **Kp** audzēšanas metode.

Kristalizācijas atmosfēra

Aktīvās atmosfēras ietekme uz **LYF** kristālu augšanas procesu ir tāda pati kā **LBF** kristāliem. Tika lietotas divas gāzes—**HF** un **CF₄**. Precīzi tāpat kā **LBF** gadījumā **HF** gāze tika iegūta no **NaF·HF** pulvera. Secinājumi attiecībā uz **HF** gāzi ir tieši tādi paši, kā tie bija audzējot **LBF** kristālus. **CF₄** gāze veic tās pašas funkcijas, ko audzējot **LBF** kristālus, taču tās nozīme ir ievērojami lielāka. Gāzes klātbūtne audzēšanas procesā ievērojami uzlabo kristāla kvalitāti.

Konteineru materiāli

Eksperimentos tika lietoti **Mo** un **C** konteineri. **Mo** konteineri tika atzīti par nepiemērotiem **LYF** kristālu audzēšanai, jo tika novērotas kausējuma slapināšanās ar konteineru sienām, kas savukārt apgrūtināja iegūtā kristāla atdalīšanu no tām. Sevišķi, ja kristāls ir ar daudziem ieslēgumiem, plaisām un citiem vizuāli saskatāmiem defektiem. Bieži vajadzēja sagraut pašu konteineru lai no tā atdalītu izejmateriāla paliekas.

C konteiners ir piemērots **LYF** kristālu audzēšanai, un saistībā ar to, audzējot kristālus, netika novērotas neērtības.

4.1.3. LGF kristālu audzēšana un audzēšanas parametri

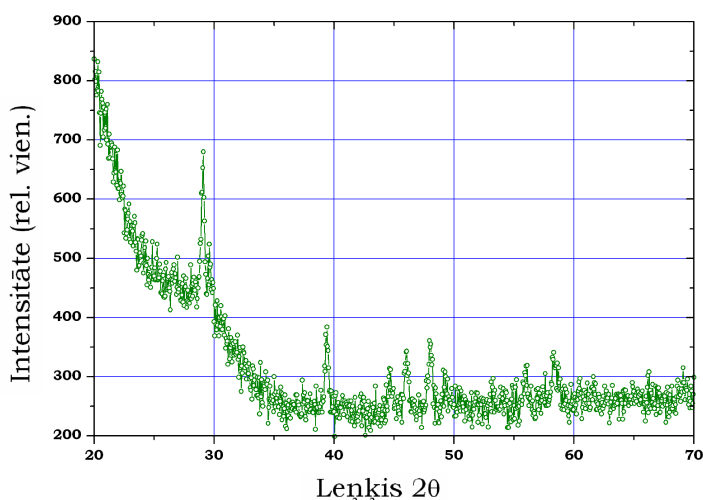
Spriežot pēc fāžu diagrammas, var prognozēt, ka **LGF** kristāli ir visgrūtāk iegūstami, salīdzinot ar **LBF** un **LYF** kristāliem. Kā izrādījās, lietojot **Cz** metodi, monokristālu neizdevās iegūt. Kā iemeslu tam, varam minēt nepietiekamo kristālu audzēšanas iekārtu stabilitāti. Ņemot vērā to, ka iekārtām var uzturēt augstu temperatūras stabilitāti, tad izmantojot **Kp** metodi, tika iegūta cieta polikristāliska masa, kurā iespējams novērot nelielus ($1-5 \text{ mm}^3$) **LGF** kristālus, kas tālāk pāriet cietā, eitektiskai raksturīgā savienojumā (skat. 4.6.zīm.). Šie nelielie kristāli ir **LGF** kristāli, ko apstiprina arī rentgendifrakcijas (**XRD**) mērījumi, kas attēloti 4.7.zīm. (**XRD**) mērījumiem **#LGF** parauga monokristāliskās daļas tika samaltas pulverī un pēc tam sapresēta tablete.



4.6.zīm. **LGF** kristāls, iegūts audzējot pēc **Kp** metodes.

Procesa laikā novērojām, ka izejmateriāls ievērojami zaudē fluoru, tiklīdz tas nonāk izkusušā stāvoklī. Kamerā, kurā tika izkausēts **LGF** izejmateriāls, tika uzstādīti silikātu stikla logi. Kā zināms **SiO₂** ļoti strauji reaģē ar **F₂**, kā rezultātā veidojas **SiF₄**. Izkausējot izejmateriālu, nekavējoties tika novērota silikātu stikla loga kodināšanās, kaut gan tas atradās 20–25 cm attālumā no kausējuma virsmas un tika dzesēts. No tā izriet, ka lai izaudzētu kvalitatīvu **LGF** kristālu ir nepieciešams spēcīgu kausējumu

fluorēšanu. Tas nozīmē, audzēšanu vajadzētu veikt tikai CF_4 , HF vai F_2 gāzē bez citu gāzu komponentēm, kā arī iespējams vajadzētu izveidot speciālu siltummezgla konstrukciju, kas nodrošinātu kausējuma virsmas “skalēšanos” ar aktīvo gāzi. Paralēli tam ir jānodrošina augsta temperatūras stabilitāte, kā arī **Cz** metodes gadījumā vilcējstieņa vilkšanas un rotācijas ātruma stabilitāte.



4.7.zīm. **RTG** leņķiskās atkarības #LGF paraugam

Tika lietoti **C** un **Pt** konteineri, starp kuriem netika novērota audzēšanas rezultātu atšķirības un visticamāk abi ir piemēroti, lai audzētu **LGF** kristālus.

4.1.4. Kopsavilkums

Kopumā, lai izaudzētu šos **CFC** ir jāveic sekojošas darbības:

1. Par konteineru materiālu ir jāizvēlas **C** vai **Pt**. Gadījumā, ja par aktīvo atmosfēru lieto F_2 gāzi, tad ir iespējama **Pt** degšana pie augstas temperatūras, kā arī **C** degšana temperatūrā, kas ir zemāka par 400 °C, bet pie augstākām temperatūrām reakcija ir atgriezeniska.
2. Izejvielu maisījums ir jāizkarsē vakuumā 500 °C temperatūrā 1–3 stundas. Vakuuma paliekošais atmosfēras spiediens nedrīkst būt lielāks par 10^{-1} mmHg. Tas ir nepieciešams, lai sadalītos dažādi organiski savienojumi, kas nejausi nokļuvuši izejmateriālā, kā arī no ūdens, kas ir izšķīdi izejvielās uzglabāšanas rezultātā.

3. Kamera ir jāpiepilda ar reaktīvu gāzi un jāpaaugstina temperatūra, līdz izejmateriāls ir izkūsis (apmēram 900 °C atkarībā no audzējamā kristāla un izejvielu proporcijām). Aktīvas kristalizācijas atmosfēra ir nepieciešama lai audzētu visus trīs aprakstītos kristālus. Ja **LBF** gadījumā ar aktīvās atmosfēras palīdzību bija iespējams mazināt kristāla pašvielas defektu skaitu, kas attiecās uz absorbcijas joslu 200 nm, tad **LYF** un **LGF** gadījumā aktīvā atmosfēra ir principiāli nepieciešama, lai būtu iespējams izaudzēt vizuāli caurspīdīgus kristālus.
4. Atdedzināt kausējumu 5–8 stundas, kas ir nepieciešams, lai atbrīvotos no skābekļa un gaisa mitruma paliekām.
5. Jāpaaugstina kausējuma temperatūra apmēram par 20 °C (atkarīgs no siltummezgla konstrukcijas) tā, lai ap iegremdētu siltuma atvadu vai vilcējstieni strauji neveidotos polikristāls.
6. Veikt kristāla audzēšanu. **LBF** kristālam optimāls vilkšanas ātrums, lietojot **Cz** vai **BS** metodes, ir 3 mm/h, bet **Kp** metodei vismaz 1 °C/h. **LYF** kristālam **Cz** un **BS** vilkšanas ātrums ir vismaz 5 mm/h, bet **Kp**–2 °C/h. **LGF** kristāliem optimāls vilkšanas ātrums nav konstatēts. Spriežot pēc literatūras datiem tas ir 1 mm/h lietojot **Cz** metodi.
7. Pēc audzēšanas veikt kristāla atlaidināšanu t.i. lēnām pazemināt temperatūru ar ātrumu 20–30 °C/h. Tas ir nepieciešams, lai kristālam atdziestot, neveidotos dažādi pašvielas defekti, kas ietekmē optiskās īpašības.

4.1.5. CFC leģēšana

Lielākajai daļai no audzētajiem kristāliem ir pievienots vismaz viens leģējošs elements. Tas tiek darīts ar nolūku, lai izmainītu kristāla optiskās īpašības. Taču pievienojot leģējumu izejvielām esam saskārušies ar grūtībām, kas saistītas ar to ieaugšanu kristāliskajā režģī. Šī problēma gan neskar **Re** elementus, tie nepieciešamajā daudzumā spēj ieugt kristāliskajā režģī. Pārējie leģējošie elementi, kas tika lietoti šajā darbā, nespēja ieugt kristāliskajā režģī, vai to koncentrācija bija niecīga ($< 10^{+14}$ 1/cm³). Leģējošie elementi ir uzskaitīti 3.7.tabulā.

Pēc kristāla audzēšanas uz neizlietotā kausējuma virsmas vai uz konteina sienām tika novērots leģējošais elements metāliskā stāvoklī. Piemēram, ja kausējums ir leģēts ar **FeF₃**, tad pēc kristāla audzēšanas uz atlikušā kausējuma virsmas ir metālisks dzelzs ar tam raksturīgo metālisko spīdumu,

vai, **BS** metodes gadījumā metāls pārklāj visu kristāla virsmu. Tas liecina par to, ka notiek leģējošā materiāla fluorīda reducēšanās reakcija, kā rezultātā vairs nepastāv ķīmiskās saites līdzība starp kristālu un leģējošo elementu. Tāpēc notiek šī elementa atgrūšana no kristalizācijas virsmas.

Kā viens no iemesliem reducēšanās reakcijai varētu būt nepietiekams fluora daudzums kausējumā un tas tiek piesaistīts, reducējot leģējošo elementu savienojumu. Tas vēlreiz apliecina to, ka ir vajadzīga kausējuma bagātināšana ar fluoru, izmantojot aktīvu atmosfēru, vai/un pievienojot kādu ar fluoru bagātu vielu un relatīvi vāju ķīmisko saiti, kā, piemēram, **PbF₄**. **PbF₄** satur 4 fluora jonus, kas var bagātināt kausējumu ar fluora joniem. Taču šāds eksperiments netika realizēts.

4.2. OxFGC sintēze

Kā pamata komponentes **OxFGC** sintēzei tika lietots **B₂O₃** un **Li₂CO₃**, kā arī vienā gadījumā **K₂CO₃**. Tas kopumā veido 80–90 mol.% (skat. 3.9.tabulu) no visas vielas. Par fluorīda komponentēm tika izvēlēti **LaF₃**, **GdF₃** un **LiF**. Kā aktivators tika pievienots **CeF₃** vai **ErF₃**. **CeF₃** visos gadījumos bija 0.2 mol.%, bet **ErF₃** bija 2 mol.%.

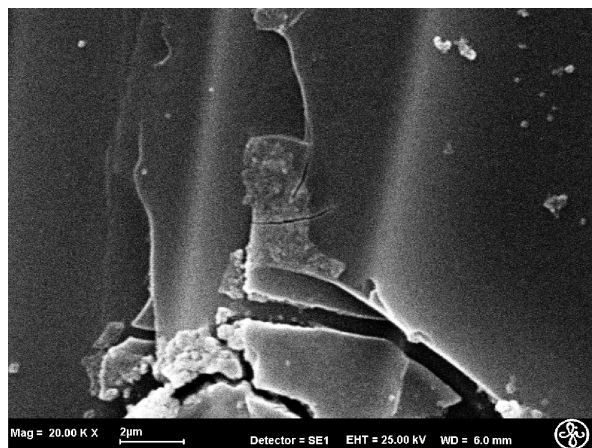
Kad izejvielas bija sasvērtas un samaisītas, tās tika ievietotas korunda konteinerā, kurš tika uzkaršēts līdz apm. 1000 °C (skat. 3.9.tabulu) gaisā, izmantojot speciāli izgatavotu krāsni. Procesa laikā, apmēram 20 minūšu garumā, var novērot, ka no konteinerā intensīvi izdalās **CO₃** gāze. Tā ir **Li₂CO₃** sadalīšanās reakcija, kuras rezultātā veidojas **Li₂O**.

Pēc stundas karsēšanas šķidrums tiek strauji izliets uz biezas vara plāksnes, kas nodrošina stikla strauju atdzišanu. Rezultātā tiek iegūts vizuāli caurspīdīgs stikls ar zaļu (**Ce**), ar sarkanīgu (**Er**) vai violetu (**Nd**) nokrāsu.

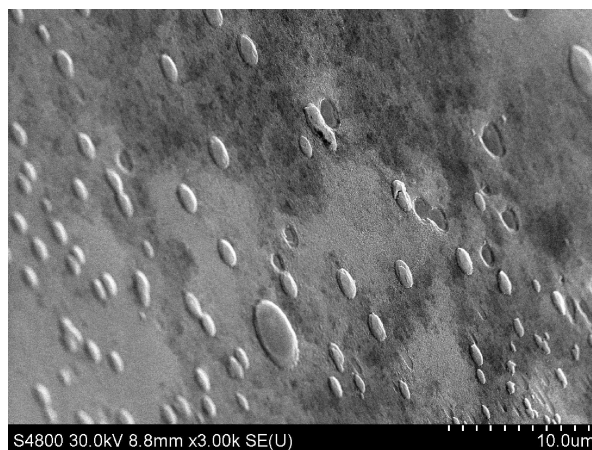
4.2.1. Fluorīdu komponentu un sintēzes parametru izvēle

Pirmajā tuvinājumā var pieņemt, ka jebkurš fluorīds, kas netiek reducēts vai citādi sagrauts temperatūrā, kas ir vienāda ar **OxFGC** sintēzes temperatūru, ir piemērots **OxFGC** sintēzei. Tomēr daudzos eksperimentos tika novērota fluorīda komponentu noslāņošanās šķidrā veidā vai arī pat nelielu graudu veidā. Šāda situācija apgrūtina to ievadīšanu keramikā. Tas tika konstatēts sintezējot **OxFGC** ar **CaF₂**, kur varēja novērot liela izmēra graudus un daļēji ar **LaF₃**, kur **LaF₃** noslāņojās kā šķidrums konteinerā apakšdaļā. Regulāra šķidrums samaisīšana atvieglo situāciju, taču ar to nevar panākt pilnvērtīgu viendabīgu sajaukšanos. To pierāda

arī Skanējošā elektronu mikroskopa (**SEM**) attēli parauga #BLLa:Ce. Kā redzams 4.8. un 4.9. zīmējumos, keramikas struktūra ir izteikti neviendabīga un **XRD** mērījumi neuzrāda kristālisku struktūru refleksus. 4.9. zīmējumā ir novērojamas virsmas nelīdzenumi–izciļņi un bedres. Šāda parādība liecina par materiāla neviendabību.



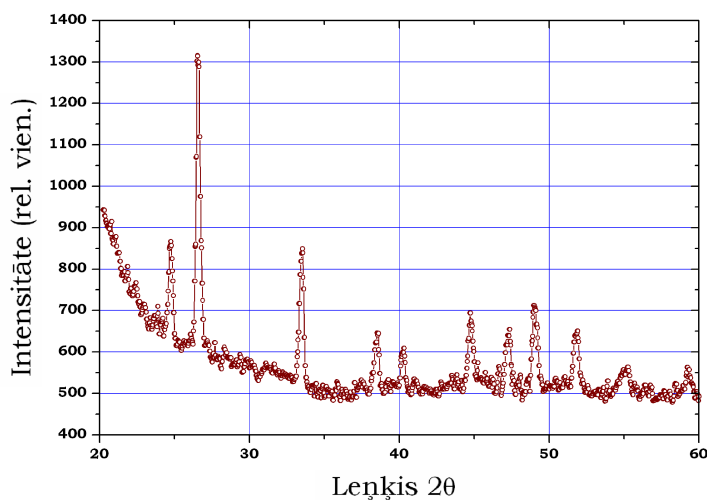
4.8.zīm. SEM attēls #BLLa:Ce paraugam.



4.9.zīm. SEM attēls #BLLi:Er paraugam.

Paraugam #BLLaLiGd:Ce bez karsēšanas tika konstatēta izteikta kristāliska struktūra, ar refleksiem, kuri tiek saistīti ar **LiF** un **GdBO₃** kristālisko fāzi (4.10.zīm.). Diemžēl paraugs ir necaurspīdīgs un atgādina polikristālu (4.11.zīm. a)).

Līdzīgi kā #BLLaLiGd:Ce, #BLLiLa:Nd paraugam ir konstatēta kristāliska struktūra to nemaz nekarsējot, kuras **XRD** refleksi atbilst **LaF₃**,



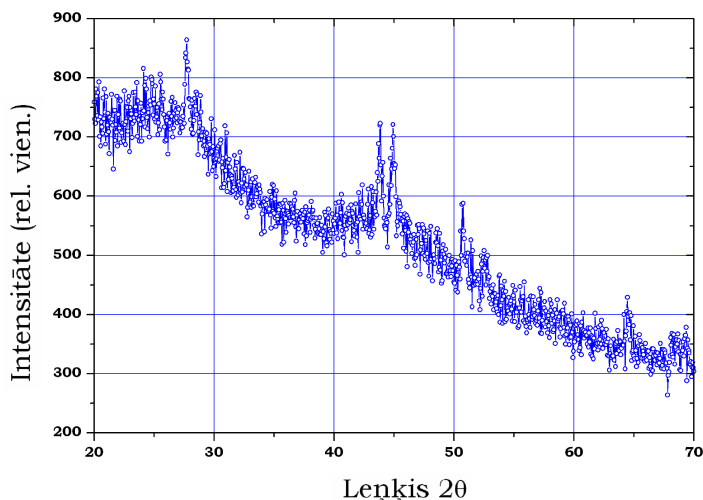
4.10.zīm.: RTG difrakcijas mērījumu leņķiskās atkarības #BLLaLiGd:Ce paraugam.



4.11.zīm. #BLLaLiGd:Ce, #BLLiLa:Nd un #BLLi:Er paraugi.

taču paraugs ir necaurspīdīgs (4.11.zīm. b)). Tomēr var manīt, ka stiklveida struktūra ir izteiktāka nekā iepriekšējam paraugam (4.12.zīm.).

Apskatot paraugus, kas sintezēti 24.01.2007 (3.9.tabula) ir iegūti rezultāti, kas apliecina, ka karsējot paraugu, kurš iepriekš nesatur kristāliskas struktūras, var iegūt nano vai submikronu kristālus stikla matricā, turklāt tiem ir tendence augt atkarībā no karsēšanas ilguma. 4.13.zīmējumā ir parādīti XRD rezultāti trijiem vienādiem paraugiem, no kuriem viens ir nekarsēts (4.13.zīm. a)), divi ir karsēti 470 °C, temperatūrā attiecīgi 40



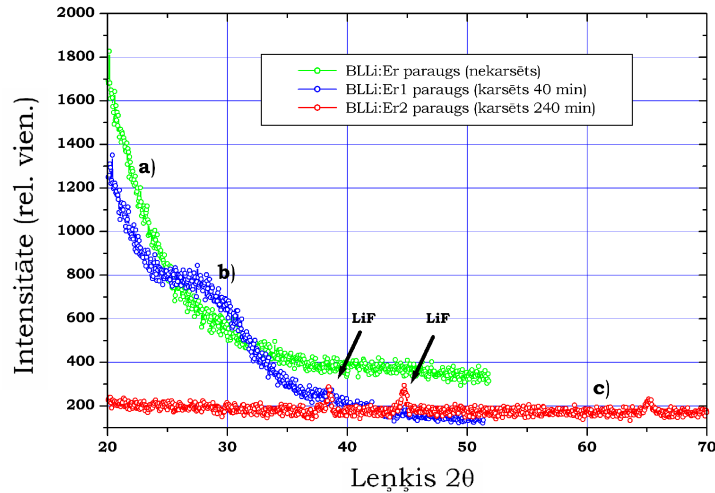
4.12.zīm.: RTG difrakcijas mērījumu leņķiskās atkarības #BLLiLa:Nd paraugam.

un 240 min. (4.13.zīm. b) un c)). Paraugam 4.13.zīm. c) ir novērojami **LiF** refleksi, kas nozīmē, ka karsējot, paraugā ir izveidojušās kristāliskas struktūras. SEM attēli apstiprina, ka keramika satur kristālus, kas īpaši ir redzami paraugā #BLLi:Er1. 4.14.zīmējumā ir redzami apmēram 100–200 nm izmēra kristāli ar kubisku struktūru, tāpat kā **LiF** kristālam. Paraugam #BLLi:Er2 vairs nav novērojamas tik izteiktas taisnas perpendikulāras kubiskās simetrijas šķautnes (4.15.zīm.), ko var skaidrot ar to, ka **LiF** kristālu izmēru pieauguma dēļ, kristālu šķautnes kļuvušas nelīdzenas, kas ir raksturīgs jebkuram makrokristālam. Difūzijas iespaidā nanokristāli spēj pārvietoties un apvienoties lielākos kristālos, veidojot polikristāliskus klasterus.

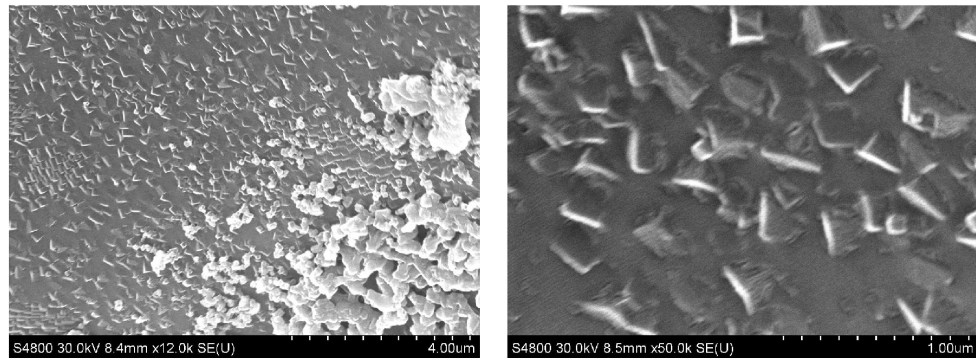
4.2.2. Konteineru materiāli

Daudzos darbos par konteineru materiālu tiek izvēlēts **Pt**. Šajā darbā izmantotie paraugi tika sintezēti **Al₂O₃** konteineros, kā arī nerūsējošā tērauda konteinerā.

Lietojot **Al₂O₃** konteineru tika novērots, ka konteiners daļēji šķīst kopējā kausējumā, tas nozīmē ka papildus stikla matricas bāzes komponentēm pievienojas arī **Al₂O₃**. Diemžēl nav novērtēts, cik liela daļa šķīst kopējā kausējumā. Tomēr tas neietekmē OXFGC sintēzi, kuras pamatideja ir nanoizmēru fluorīdu kristālu iegūšanu patvaļīgā stiklveida matricā.



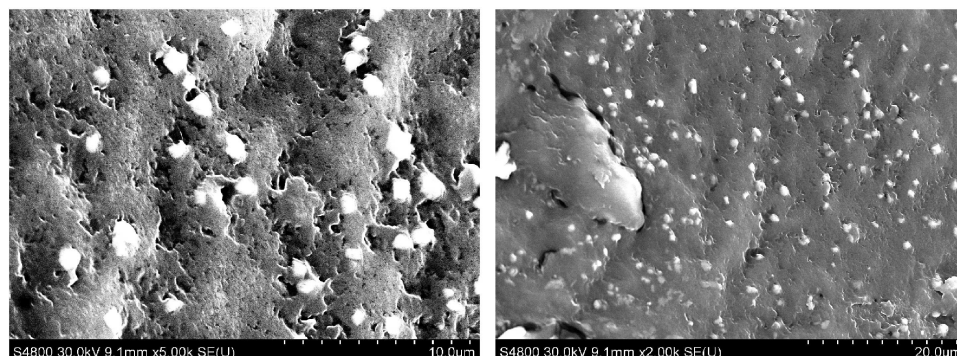
4.13.zīm.: RTG difrakcijas mērījumu lenķiskās atkarības #BLLi:Er, #BLLi:Er1 un #BLLi:Er2 paraugiem.



4.14.zīm. SEM attēls #BLLi:Er1 paraugam.

Lietojot nerūsējošā tērauda konteineru, notiek dzelzs savienojumu iekļūšana kausējumā, kā rezultātā iegūtais stikls vizuāli ir iekrāsojies tumši zaļā, tumši brūnā vai pat melnā krāsā. Jo ilgāks ir OxFGC sintezēšanas process, jo tumšāks tas paliek.

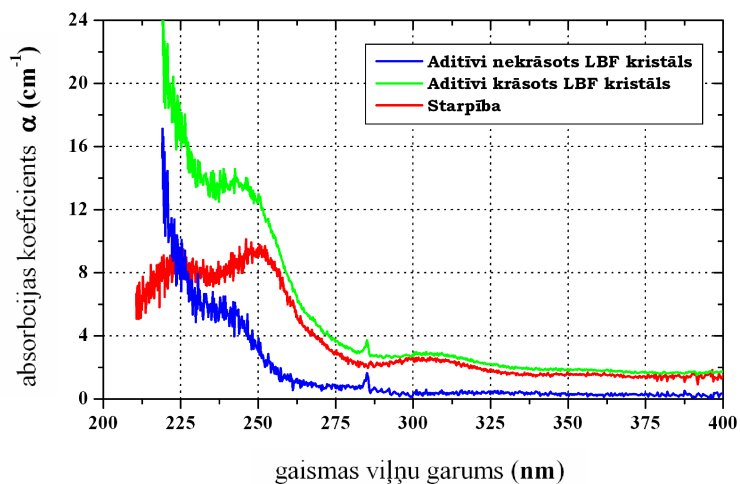
Lai izvairītos no konteineru materiāla šķīšanas ir jāizvēlas tīģelis, kas vidēji augstā temperatūrā nedeg, kā arī nereaģē ar izejvielām, kā, piemēram, jau pieminētais Pt.



4.15.zīm. SEM attēls #BLLi:Er2 paraugam.

4.3. Fluorīdu kristālu optiskie pētījumi

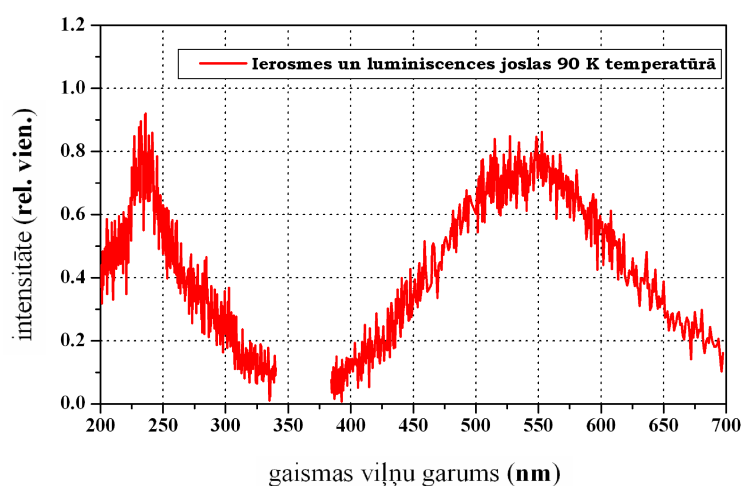
4.3.1. F-centra optiskie pētījumi LBF kristālā



4.16.zīm. Absorbācijas spektrs #LBF paraugam.

F-centra pētījumos **LBF** kristāla parauga apstrādei tika pielietota aditīvās krāsošanas metode. Atšķirībā no jonizējoša starojuma, šī metode ļauj iegūt viena veida krāsu centrus, kas parasti ir F-centri. Sārnu halogēnu kristālu var karsēt līdz augstai temperatūrai, kas ir tuva kušanas temperatūrai, sārnu metāla piesātinātā atmosfērā. Karsējot kristālu, palielinās anjonu kustīgums un notiek anjonu difūzija. Tā iespaidā veidojas vakances, atdzesējot kristālu, sārnu metāls, kas ir difundējis kristālā,

ieņem regulāru režģa pozīciju, atdodot brīvu elektronu. Pazeminoties temperatūrai, elektronus, kas atrodas vadītspējas zonā, satver pozitīva anjona vakance. Pateicoties tieši novirzei no steheometriskā anjonu, katjonu līdzsvara, ir iespējama krāsu centru veidošanās. Atsevišķos gadījumos ir iespējama anjonu iztvaikošana no kristāla, kas arī noved pie koncentrāciju izmaiņām. Anjonu un katjonu koncentrāciju atšķirība no steheometriskā līdzsvara ir nosacījums, lai veidotos anjonu vai arī katjonu vakances.



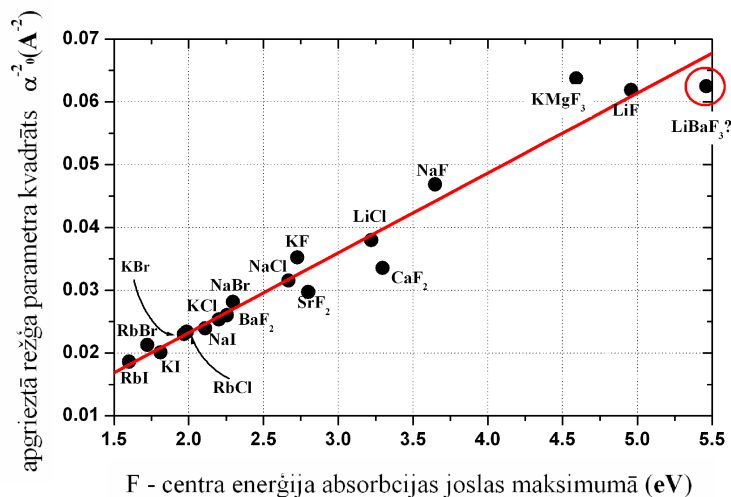
4.17.zīm. Ierosmes un luminiscences spektrs #LBF paraugam.

Jāpiebilst, ka F-centru veidošanos nenosaka tas, kāda sārnu metāla tvaikos tiek krāsots kristāls. Piemēram, **LiF** var krāsot **Na** vai **Li** tvaikos, defekts (F-centrs) nesatur atomāru daļiņu un līdz ar to var iegūt vienu un to pašu rezultātu.

Apstrādājot kristālu ar aditīvās krāsošanas metodi, F-centru koncentrācija nav atkarīga no metāla tvaika spiediena, bet gan no anjona vakanču koncentrācijas kristālā, un šo koncentrāciju nosaka anjonu difūzija kristāla iekšienē. Lai difūzija notiktu straujāk, ir nepieciešams karsēt kristālu. Pie tam F-centru koncentrācija ir proporcionāla kristāla vakanču koncentrācijai [44].

Eksperimentālajiem mērījumiem tika lietots #LBF paraugs (3.7.tabula). Paraugs tika ievietots **Mo** konteinerā kopā ar metālisku **Li**, pēc tam blīvi noslēgts un izkarsēts 1 stundu 700 °C temperatūrā.

Pirms un pēc aditīvās krāsošanas tika veikti parauga absorbcijas un luminiscences mērījumi dažādās temperatūrās. Tika iegūta jauna absorbcijas josla, kas ir saistīta ar parauga apstrādi (4.16.zīm.). Grafikā ir novērojams absorbcijas



4.18.zīm.: Molvo–Aivi sakarība vairākiem sārnu un sārmezju metālu halogēnīdu kristāliem.

koeficienta pieaugums no 275 nm līdz 200 nm gaismas viļņu garumu rajonā. Absorbcijas koeficienta pieaugums apgabalā no 230 nm uz lielāku gaismas enerģiju ir saistīts ar spēcīgu gaismas absorbciju gaisā, monohromatora kvarca prizmā, kā arī augstas temperatūras apstrādes rezultātā veidojas papildus gaismas izkliede uz parauga virsmas un tilpumā.

Veicot mērījumus 90 K temperatūrā, apstrādātam paraugam tika atklāta luminiscences josla ar maksimumu 550 nm un tai atbilstošā ierosmes josla ar maksimumu 230 nm (4.17.zīm.). Ņemot vērā to, ka paraugs tika aditīvi krāsots, var izdarīt pieņēmumu, ka jauniegūtais defekts ir F-centrs. Kā papildus apstiprinājums tam ir luminiscences lielā stoksa nobīde, kas ir raksturīga visiem F-centriem sārnu un sārmezju metālu halogēnīdiem [37]. Turklāt 230 nm absorbcijas josla ļoti labi sakrīt ar Molvo–Aivi likumu (4.18.zīm. un 4.1.tab.). Molvo–Aivi likuma pamatā ir ideja par to, ka F-centra modelis ir analogisks ar ūdeņraža atoma modeli, kas izskaidro līnijveida spektru. Elektronu rekombinācijas rezultātā, izstarotās gaismas enerģija ir apgriezti proporcionāla attāluma kvadrātam starp elektronu un kodolu. Kristālā par attālumu kalpo režģa parametrs. Jāpiebilst, ka F-centram nozīme ir tikai ierosinājumam no pamata stāvokļa uz pirmo ierosināto, bet visi pārējie ir mazvarbūtīgi. Ja uz “y” ass attēlo apgrieztā režģa parametra kvadrātu, un uz “x” ass F-centra absorbcijas enerģiju dažādiem kristāliem, tā rezultātā tiek iegūta liniāra sakarība.

F-centrs ir ar zemu termiskās aktivācijas enerģiju, tāpēc pāreja no ierosināta uz pamata stāvokli starojuma ceļā (luminiscence) ir iespējama tikai zemā temperatūrā. Tas arī apstiprinās, veicot termiskās dzīšanas mērījumus, kur iespējams

Režģa param. (Å)	F-centra en. (eV)	F-centra viļņu garums (nm)	Kristāls
4,02	4,96	250	LiF
5,13	3,22	385	LiCl
4,62	3,65	340	NaF
5,63	2,67	465	NaCl
5,96	2,30	540	NaBr
6,46	2,11	588	NaI
5,33	2,72	455	KF
6,28	2,20	563	KCl
6,59	1,97	630	KBr
7,05	1,81	685	KI
6,54	1,99	624	RbCl
6,85	1,72	720	RbBr
7,33	1,60	775	RbI
6,20	2,25	550	BaF ₂
5,46	3,30	376	CaF ₂
3,96	4,59	270	KMgF ₃
5,80	2,80	443	SrF ₂
4,00	5,46	227	LiBaF ₃ ?

4.1. tabula: Jonu kristālu režģa konstantes un F-centra spektrālais novietojums [44] (izņemot LBF)

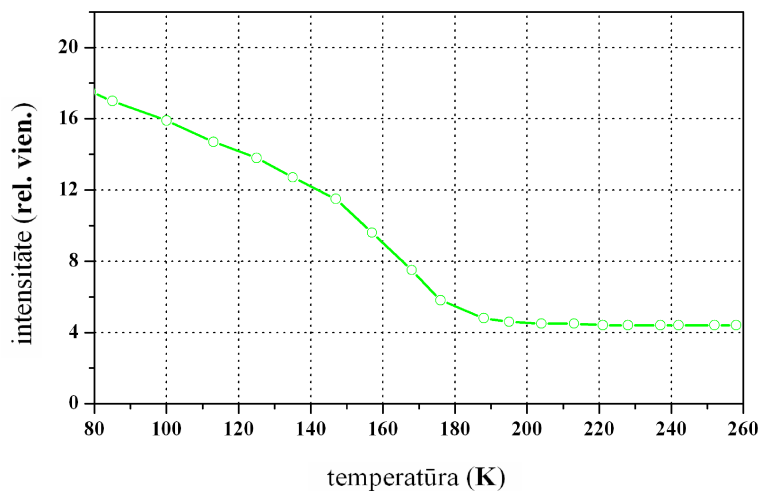
novērot, ka luminiscence pilnībā dzīst 180 K temperatūrā (4.19.zīm).

4.3.2. Re jonu PSL RTG apstarotam LBF kristālam Ce³⁺ PSL

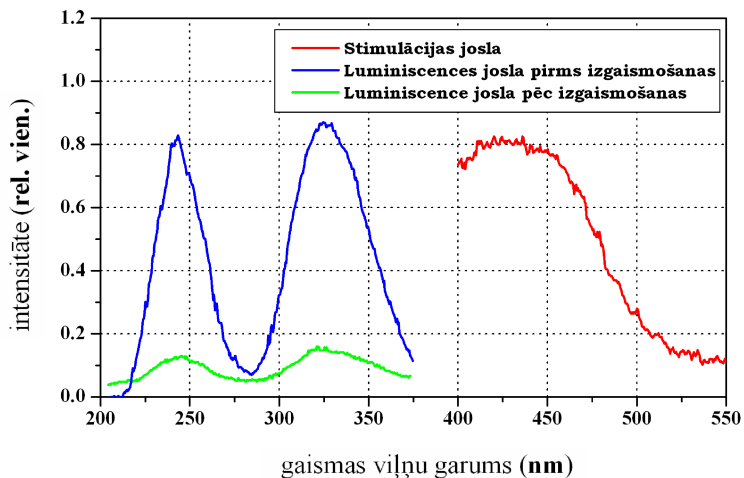
Re jonu PSL pētījumos tika izmantoti paraugi #LBF:Ce un #LBF:Eu. Lai iegūtu PSL, paraugi tika apstaroti ar RTG (35 KV, 10 A, 250 mR/s).

RTG apstarotam LBF kristāliem 200 nm–900 nm apgabalā ir novērojamas vairākas galvenās absorbcijas joslas, kas ir aprakstītas [39] darbā.

PL mērījumi norāda uz Ce³⁺ jonu klātbūtni kristālā, ir novērojama Ce³⁺ jonu luminiscence ar maksimumu 320 nm, ar tai atbilstošu ierosmes joslu rajonā no 200 nm–300 nm. Pēc tam, kad kristāls ir apstarots, veicot PSL mērījumus, ir atrasta stimulācijas josla ar maksimumu 430 nm (4.20.zīm.). Šī stimulācijas josla sakrīt ar absorbcijas joslu, kas tika identificēta kā F-tipa centrs [39]. Tātad var izteikt pieņēmumu, ka PSL shēmā par elektronu centru kalpo F-tipa centrs.



4.19.zīm.: Luminiscences termiskās dzišanas sakarība #LBF paraugam, pie 230 nm ierosmes.



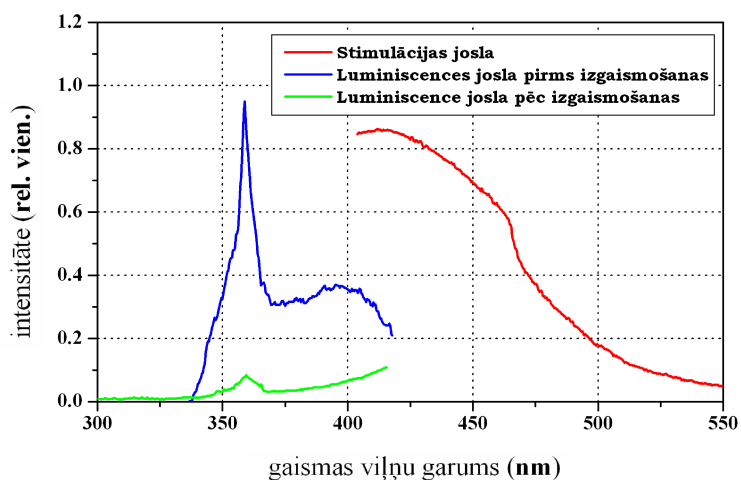
4.20.zīm. PSL spektrs #LBF:Ce paraugam (RTG 40 min.).

Taču papildus Ce^{3+} luminiscencei ir novērojama vēl viena luminiscences josla ar maksimumu 250 nm, ko varētu saistīt ar lokalizētu eksitonu. Stimulācijas josla atbilst F-tipa centra absorbcijas joslai apstarotā kristālā. Gaismojot kristālu ar 430 nm gaismu, elektronu centri pamazām sabrūk, un ir novērojama luminiscences intensitātes samazināšanās. 4.20.zīmējumā ir parādīta luminiscence josla tūlīt

pēc apstarošanas, un pēc 10 minūšu izgaismošanas.

Eu²⁺ PSL

Apstarotam #LBF:Eu ir novērojami tādas pašas absorbcijas joslas, kā #LBF:Ce kristālam.



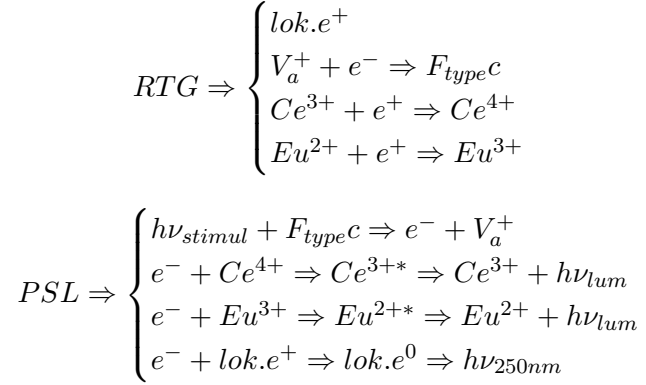
4.21.zīm. PSL spektrs #LBF:Eu paraugam (RTG 40 min.).

Izdarot fotoluminiscences mērījumus, ir konstatēta **Eu²⁺** klātbūtne kristālā. Ir novērota tipiska **Eu²⁺** luminiscences josla ar tās raksturīgo “pīķi” pie 360 nm un platu joslu 430 nm rajonā, kā arī atbilstošu ierosmes joslu rajonā no 200 nm–300 nm.

Pēc kristāla apstarošanas tika veikti **PSL** mērījumi, un atrasta stimulācijas josla 430 nm rajonā (4.20.zīm.). Šī stimulācijas josla pārklājas ar **Eu²⁺** luminiscences joslu, tāpēc ir grūtības precīzi izmērīt stimulācijas joslas formu. Neskatoties uz šo apgrūtinājumu, var izteikt hipotēzi, ka arī šī stimulācijas josla ir tas pats F-tipa centrs ar maksimumu 430 nm. Līdzīgi kā #LBF:Ce, elektronu centri sabrūk. 4.20.zīmējumā ir attēlotas luminiscences joslas pirms un pēc 10 min. izgaismošanas.

Radiācijas uzkrāšanas un nolasīšanas shēma

Kopumā radiācijas enerģijas uzkrāšanas un nolasīšanas procesus varētu izskaidrot ar sekojošu shēmu:



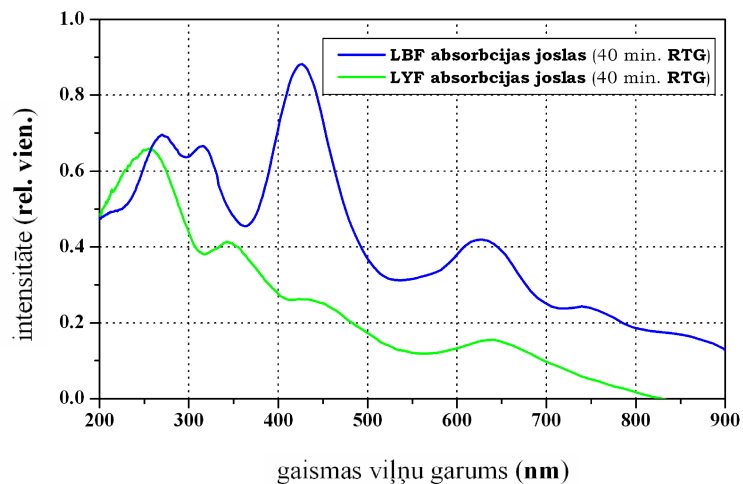
Ar jonizējošu starojumu apstarojot kristālu, rodas lokalizēti caurumi ($lok.e^+$), kas pēc stimulēšanas veido lokalizētu eksitonu ($lok.e^0$) un rekombinējot, izstaro gaismu ar maksimumu 250 nm. Šāds eksitons ir novērojams tikai #LBF:Ce paraugā. Paralēli tam veidojas vakances (V_a^+), kas pievienojot elektronu, veido F-tipa centru (F_{typec}). Šādi elektroni var rasties papildus jonizējot Ce^{3+} vai Eu^{2+} jonus. Šīs iedarbības rezultātā rodas stabili defekti, kas **PSL** procesā kalpo kā elektronu un caurumu centri.

Uzkrātās enerģijas nolasīšana notiek, atbrīvojot elektronu no F-tipa centra, tādējādi veidojot vakanci un brīvu elektronu vadītspējas zonā. Šo elektronu var saķert Ce^{4+} vai Eu^{3+} jons, un tas nonāk ierosinātā stāvoklī. Rekombinējot, tiek izstarota gaisma, kas tiek novērota kā Cērija vai Eiropija luminiscence. Papildus tam #LBF:Ce kristālā rekombinē arī lokalizētais eksitons, izstarojot gaismu ar joslas maksimumu 250 nm.

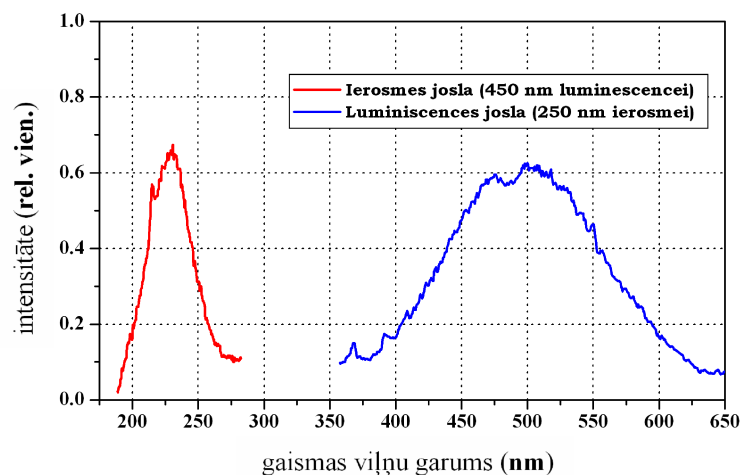
4.3.3. RTG apstarota LYF kristāla PL

PL mērījumi tika veikti #LYF:Tl,In paraugam. Paraugš tika apstarots ar **RTG** (35 KV, 10 mA, 250 mR/s). Pēc apstarošanas tika novērotas vairākas absorbcijas joslas, kas bija analogiskas ar #LYF=3 paraugā novērotajām. Šo joslu maksimumi ir 250 nm, 350 nm, 430 nm un 640 nm. Tās lielā mērā atgādina **RTG** apstarota **LBF** kristāla absorbcijas joslas (4.22.zīm.). Var secināt, ka, iespējams, šiem absorbcijas spektriem ir vienota izcelsme. **LBF** kristālā šīs absorbcijas joslas ir piedēvētas F-tipa centriem. Ņemot vērā to, ka F-tipa centru absorbcijas joslu enerģētiskais novietojums lielā mērā ir atkarīgs no attāluma starp pašu defektu un tuvākajiem kristāliskā režģa joniem, var izteikt hipotēzi, ka konkrētās absorbcijas joslas arī ir F-tipa centru absorbcijas joslas.

RTG apstarotam kristālam ir novērojama salikta luminiscences josla ar maksimumu apmēram 500 nm rajonā (4.23.zīm.). Šai luminiscencei joslai ir atbilstoša ierosmes josla ar maksimumu 235 nm. Tā varētu atbilst absorbcijas joslai, kas



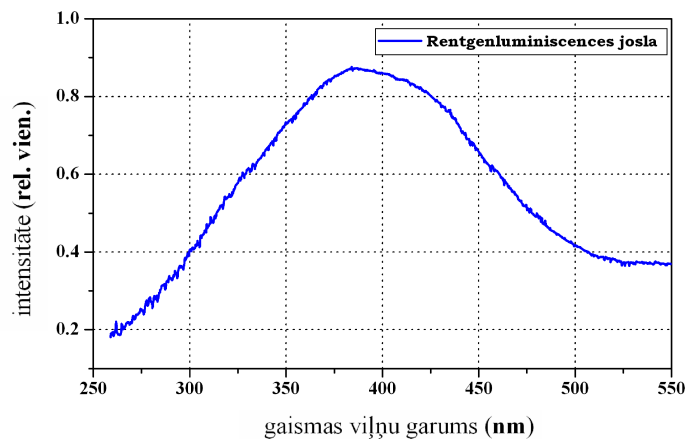
4.22.zīm.: Absorbcijas spektri #LYF:Tl,In un #LBF:3 paraugam (RTG 40 min.).



4.23.zīm. **PL** un ierosmes spektrs #LYF:Tl,In paraugam.

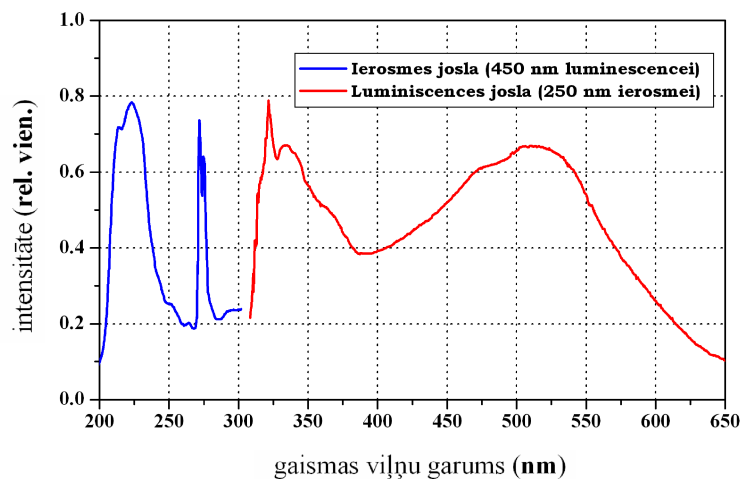
4.22.zīmējumā ir redzama ar maksimumu apm. 250 nm, taču ņemot vērā to, ka josla ir salikta, tad maksimums pārvietotos uz īsāko viļņu pusi un varētu sakrist ar esošo ierosmes joslu.

Papildus **PL** tika novērota arī **RTG** luminescence, kas ir attēlota 4.24.zīmējumā.



4.24.zīm. RTG luminiscences spektrs #LYF:Tl,In paraugam.

4.3.4. Tīra LGF kristāla PL spektrs



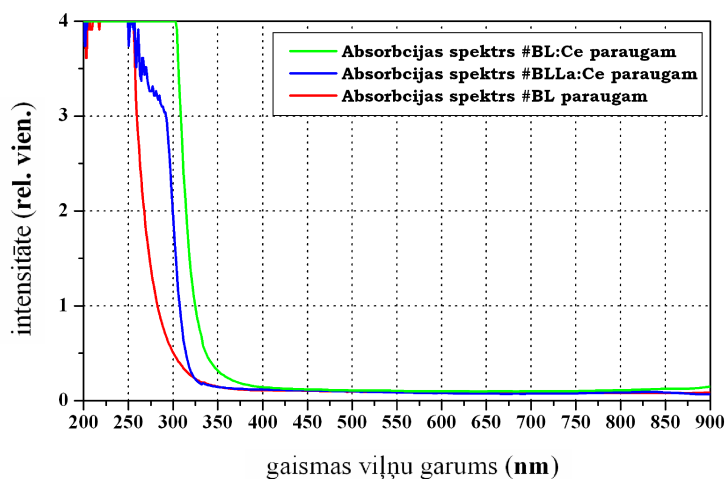
4.25.zīm. PL un ierosmes spektrs #LGF paraugam.

LGF kristāls ir vismazāk izpētītais kristāls no šajā darbā apskatītajiem. Kā jau iepriekš tika minēts, tika iegūti tikai ļoti neliela izmēra kristāliņi, kā dēļ to pētīšanas iespējas ir ierobežotas. Neskatoties uz to, #LGF paraugam tika iegūts luminiscences spektrs un tai atbilstošs ierosmes spektrs (4.25.zīmējums). Luminiscences spektra apgabalā no 320 nm līdz 380 nm ir redzama josla, kura sastāv

no divām daļām. Viena no tām ir ass “pīķis” ar maksimumu 320 nm un otra ievērojami platāka josla. Šī josla atgādina Eu^{2+} jona luminiscences joslu kristālā, kas liecina par tā klātbūtni kristālā. Izejvielu Eu saturošu piemaisījumu koncentrācija ir noteikta apm. $0.5 \cdot 10^{-4}$ at.%, kas ir pārāk niecīga koncentrācija, lai būtu iespējams novērot tik intensīvu luminiscenci. Saistība ar šo luminiscenci ir jāveic papildus pētījumi, lai noskaidrotu, vai tā ir Eu^{2+} luminiscence un jānosaka tā koncentrācija kristālā.

Papildus ir novērota salikta luminiscences josla apgalā no 400 nm līdz 650 nm.

4.3.5. Ar Ce-aktivētas OxFGC luminiscence

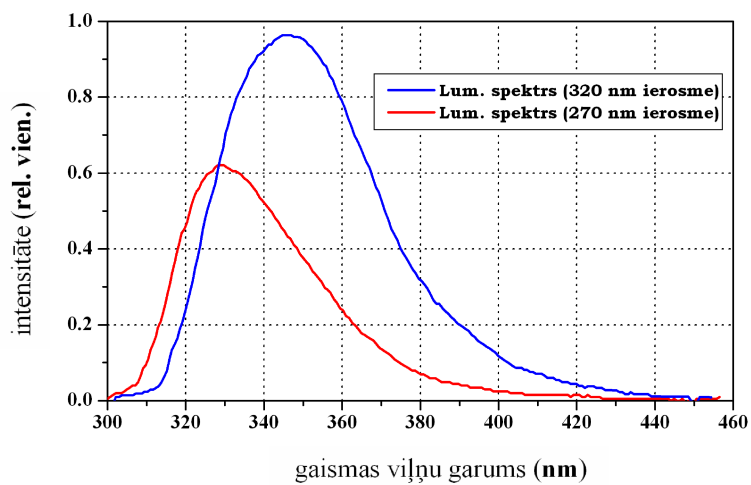


4.26.zīm. Absorbācijas spektrs vairākiem OxFGC paraugiem.

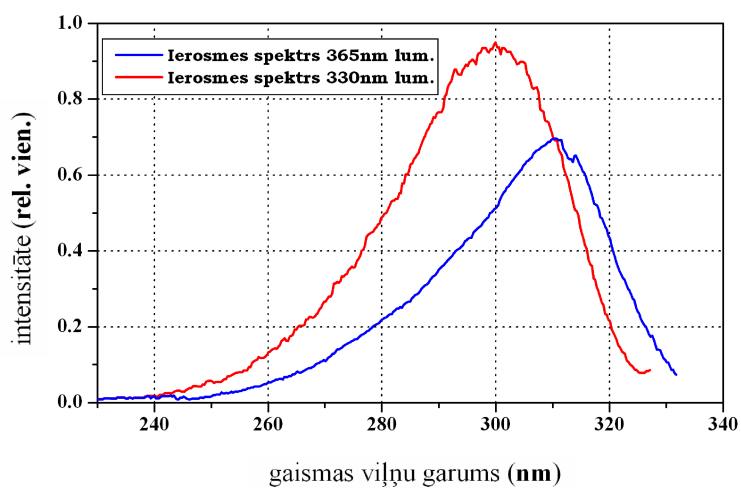
4.26.zīmējumā ir parādīts absorbācijas spektri #BL, #BL:Ce un #BLLa:Ce paraugiem. Ar Ce^{3+} neaktivētam #BL paraugam ir novērojams absorbācijas koeficienta pieaugums UV apgalā. Optiskais blīvums $D = 1$ pie viļņu garuma 275 nm (parauga biezums 1 mm). Pārējā apgalā no 300 nm līdz 900 nm OxFGC paraugs ir caurspīdīgs. Abiem pārējiem paraugiem ir vērojams absorbācijas joslas novietojums vairāk uz garo viļņu pusi, kas ir saistīts ar Ce^{3+} aktivatora absorbāciju.

Ar Ce^{3+} aktivētiem paraugiem (#BL:Ce un #BLLa:Ce) tika novērota intensīva PL. Tās spektrs sastāv no vairākām joslām (4.27.zīmējums). PL spektram ir atbilstošs ierosmes spektrs, kas ir redzams 4.28.zīmējumā.

Šie spektri ir līdzīgi gan paraugam bez LaF_3 , gan arī ar LaF_3 piemaisījumu, tāpēc nav iespējams pateikt vai Ce^{3+} aktivators ir iekļāvies LaF_3 kristāliskajā fāzē.



4.27.zīm. PL spektrs #BLLa:Ce paraugam.



4.28.zīm. Luminescences ierosmes spektrs #BLLa:Ce paraugam.

5. nodaļa

Kopsavilkums

5.1. Galvenie rezultāti

1. Izstrādāta **CFC** audzēšanas metodika
2. Noskaidroti vairāki **OxFGC** sintēzes pamatprincipi
3. Iegūta **PL LBF** kristālam, kas varētu būt F-centrs
4. Iegūta **PSL** ar **Re** aktivētam **LBF** kristālam
5. Iegūta **PL RTG** apstarotam **LYF** kristālam, kā arī rentgenluminiscences spektrs
6. Novērota **PL** tīram **LGF** kristālam
7. Novērota **PL** ar **Ce**-aktivētai **OxFGC**

5.2. Secinājumi

CFC audzēšana

Darbā ir apkopoti rezultāti par **LBF**, **LYF**, **LGF** kristālu audzēšanas metodiku, kas ir iegūta analizējot vairāku desmitu iegūtu kristālu rezultātus, un trīsdesmit no tiem ir iekļauti šajā darbā. Tika secināts:

1. Kristālu audzēšanu ir jāveic **Pt** vai **C** konteinerā
2. Jāveic izejmateriālu izkarsēšana vakuumā 1–3 stundas
3. Audzēšanas procesā ir jālieto aktīva atmosfērā (**CF₄** vai **HF**)
4. Kausējums ir jāatdedzina 5–8 stundas

5. Kristāla audzēšanas notiek ar ātrumu 1–5 mm/h (**LBF**–3 mm/h, **LYF**–5 mm/h un **LGF**–1°C/h)
6. Pēc audzēšanas jāveic kristāla atlaidināšanu 20–30 °C/h.

Ievērojot augstāk minētās procedūras un to secību ir iespējams izaudzēt augstas kvalitātes t.i. optiski dzidrus un liela izmēra **CFC**.

OxFGC sintēze

OxFGC sintēzes process ir ļoti līdzīgs parasta stikla sintēzes procesam. Lai izveidotu viendabīgu **OxFGC**, ir jāizvēlas fluorīda komponente, kuras kušanas temperatūra ir samērojama ar **OxFGC** stiklošanās temperatūru. Pretējā gadījumā fluorīda komponente var izgulsnēties un neizšķīst kopējā kausējumā. Diemžēl neviens no iegūtajiem paraugiem nebija viendabīgs, jo nanokristālu veidošanās procesā paraugi kļuva necaurspīdīgi, kas liecina par objektu–klasteru veidošanos kuru izmēri pārsniedz gaismas viļņu garumu. Kā rezultātā notiek gaismas izkliede. Taču neskatoties uz to, tika iegūti nanoizmēru **LiF** kristāli.

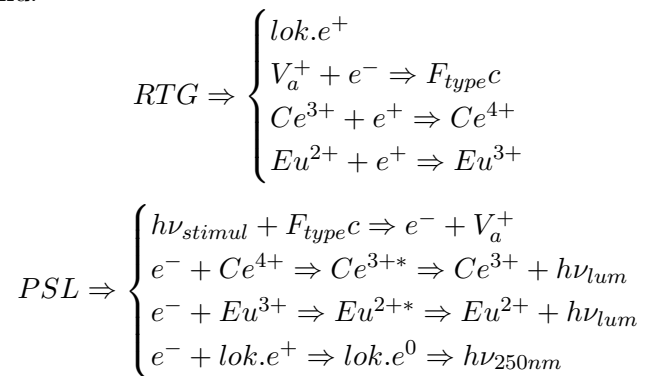
F–centrs **LBF** kristālā

Pēc **LBF** kristāla aditīvas krāsošanas metāliska **Li** tvaikos, tika konstatēta absorbcijas josla ar maksimumu ≈ 230 nm. Šī absorbcijas josla sakrīt ar ierosmes joslu novērotai luminiscences joslai, kuras maksimums ir ≈ 530 nm.

Ņemot vērā defekta iegūšanas veidu (aditīvā krāsošana), lielo Stoksa nobīdi starp ierosmes un luminiscences joslām, kā arī atbilstību Molvo–Aivi likumsakarībai, uzskatām, ka novērotais defekts ir F–centrs.

PSL Re aktivētam **LBF** kristālam

Pēc **LBF** kristāla apstarošanas ar **RTG**, tika novērots **PSL** process, stimulācijas joslas novietojums ir ≈ 430 nm, kas sakrīt ar jau novērotu absorbcijas joslu [39] darbā un tiek identificēta kā F–tipa centrs. Par luminiscences centriem kalpo **Re** aktivatori (**Ce³⁺** un **Eu²⁺**). Procesu kopumā var izskaidrot ar sekojošu shēmu:



PL RTG apstarotam LYF kristālam

Ar **RTG** apstarotā **LYF** kristālā, tika novērotas absorbcijas joslas, kas ir līdzīgas ar **RTG** apstarotam **LBF** kristālā novērotām joslām, kas tiek uzskatītas par F-tipa centriem. Ņemot vērā to, ka F-tipa centru enerģētiskais novietojums ir cieši atkarīgs no attāluma starp defektu un tuvākajiem kaimiņiem, var izteikt hipotēzi, ka novērotās joslas varētu atbilst F-tipa centriem, kā tas ir minēts [39] darbā.

Papildus absorbcijas joslām tika konstatēta salikta luminiscences josla ar maksimumu ≈ 500 nm, kurai ir atbilstoša salikta ierosmes josla ar maksimumu ≈ 235 nm, kā arī tika novērota **RTG** luminiscences josla, kuras maksimums ir ≈ 400 nm.

PL tīram LGF kristālam

Tīram **LGF** kristālam ir novērota sarežģītas formas luminiscences spektrs, un tam atbilstošs sarežģītas formas ierosmes spektrs. Viena josla, kas sastāv no divām daļām, spriežot pēc tas formas un spektrālā novietojuma, iespējams, ir Eu^{2+} luminiscence.

PL ar Ce-aktivētai OxFGC

Veicot **OxFGC PL** mērījumus, tika konstatēta salikta luminiscences josla, kā arī atbilstoša salikta ierosmes josla. Šie spektri ir līdzīgi gan paraugiem bez fluorīda komponentes, gan arī paraugiem ar fluorīda komponenti. Tāpēc nav iespējams secināt, cik lielā mērā aktivators ir iekļāvies fluorīda komponentē.

5.3. Aizstāvamās tēzes

1. **LBF**, **LYF** un **LGF** monokristālu audzēšanai vispiemērotākās ir **Cz** vai **Kp** metodes, audzējot CF_4 atmosfērā, un, lietojot atdedzināšanas, kā arī atlaidināšanas procedūru.
2. **UV** absorbcijas joslas, kas parādās, aditīvi krāsojot **LBF** monokristālu, var tikt izskaidrotas kā F-centra absorbcijas joslas.
3. $\text{Li}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{LiF}$ sistēmā var tikt izveidoti **LiF** nanoizmēru kristāli.

5.4. Nobeigums (Perspektīva)

5.4.1. CFC

Fluorīdu kristālus, salīdzinot ar citiem sārmi un sārmezņu metālu halogēnu kristāliem, ir ievērojami grūtāk audzēt. Šīs grūtības pamatā ir saistītas ar fluora klātbūtni. Visus pārējos halogēnīdus iespējams audzēt kvarca konteineros,

ar kuriem ir ļoti viegli strādāt. Tos var izveidot dažādas formas, atsūknēt atmosfēru un aizkausēt konteineru, tādējādi zūd nepieciešamībā pēc papildus aktīvās atmosfēras, kā arī nepastāv materiāla zudumi tvaikošanas dēļ. Fluora gadījumā notiek strauja reakcija ar kvarca sienām augstā temperatūrā, līdz ar to kvarcs nav piemērots fluorīdu kristālu audzēšanai.

Būtisks trūkums **CFC** audzēšanā ir fluora komponentes zaudēšana audzēšanas procesā, šī iemesla dēļ grūtības sagādā leģējumu ievadīšana kristālā, jo lielākā daļa leģējumu fluorīdu, izņemot **Re** leģējumus, tiek reducēti, kā rezultātā leģējošais elements neieaug kristāliskajā struktūrā. Šo problēmu iespējams varētu atrisināt audzējot **CFC** kristālus paaugstinātā spiedienā, tādējādi panākot lielāku aktīvās atmosfēras koncentrāciju kausējumā. Ja izdotos ievadīt dažādus leģējumus, tad šie kristāli būtu ļoti perspektīvi materiāli dažādiem pielietojumiem, tostarp jonizējošā starojuma detektēšanā un tas izraisītu ļoti plašu pētījumu "vilni". Paaugstināts aktīvās atmosfēras spiediens iespējams varētu atrisināt arī liela izmēra **LGF** kristālu iegūšanu, jo tam visam pamatā ir viens cēlonis t.i. fluora zaudēšana kausējumā.

5.4.2. OxFGC

Līdz ar šiem **OxFGC** rezultātiem ir uzsākts jauns pētījumu virziens, kas līdz šim vēl nebija apgūts. Tāpēc uzskatām, ka šie rezultāti ļāva gūt fundamentālas zināšanas par **OxFGC** sintēzes apstākļiem un dažādiem fizikāliem parametriem.

Kā apgrūtinājums **OxFGC** iegūšanā, ir plašais ķīmiskā sastāva variāciju skaits. **OxFGC** sastāv no vairākām ķīmiskajām komponentēm, kur var variēt dažādās koncentrācijās, līdz ar to katras paraugs var atšķirties no cita, kā arī katram atsevišķajam sastāvam ir atšķirīgi temperatūras režīmi.

Turpmāk ir nepieciešams akcentēt pētījumus uz **OxFGC PP** procesu pētījumiem, saistībā ar iespējamo pielietojumu gaismas transformatoru izveidošanu.

Autora publikāciju saraksts

- [1] L.Dimitrochenko and A.Pujats. *F-type centers of LiBaF₃ crystals*, volume 5122. Proceedings of the SPIE, 2003. pp. 41–43.
- [2] I.Tale A.Sharakovsky L.Dimitrocenko P.Kulis, M.Springis. *Recombination processes in LiBaF₃ crystals*. Proceedings of the international Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Applications SCINT–2005, 2006. pp. 159–161.
- [3] U.Rogulis A.Fedotovs, L.Dimitrocenko. *EPR of radiation defects in LiYF₄ crystals*. Proceedings of the international Conference on Inorganic Scintillators and their Industrial Applications SCINT–2005, 2006. pp. 162–164.
- [4] L.Dimitrocenko M.Springis P.Kulis A.Fedotovs U.Rogulis, A.Veispals. *Optical properties of Ce-doped oxifluoride composites*, volume 2. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 2006. pp. 111–115.
- [5] A.Veispals M.Springis P.Kulis A.Fedotovs L.Dimitrocenko, U.Rogulis and A.Mishnev. *Luminescence of Ce-doped borate-oxifluoride glass ceramics*, volume 3. Physica Status Solidi, 2007. pp. 753–756.
- [6] L.Dimitrocenko A.Fedotovs, U.Rogulis. *Electron paramagnetic resonance studies of radiation defects in LiYF₄ crystal*, volume 2. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 2006. pp. 111–115.

Autora konferenču tēzes

- [1] M. Sprinģis L. Dimitročenko, A. Pujāts. *LiBaF₃ kristālu defektu spektroskopija*. LU CFI 17. zinātniskās konferences tēzes, Rīga, Latvija, 2001. p. 50.
- [2] A. Pujats L. Dimitrochenko. *The F-type centres in LiBaF₃ crystals*. Abstr. of AOMD-3, Riga, Latvia, 2003. p. 134.
- [3] A. Pujats and L. Dimitrochenko. *Properties of intrinsic defects in LiBaF₃ crystals*. Abstr. of LUMDETR-2003, Prague, Czech Republic, 2006. p. 110.
- [4] U. Rogulis L. Dimitročenko, M. Sprinģis. *Uzkrātās starojuma enerģijas no-lasīšanas īpatnības LiBaF₃ kristālos*. LU CFI 20. zinātniskās konferences tēzes, Rīga, Latvija, 2004. p. 85.
- [5] U.Rogulis A.Fedotovs, L.Dimitrocenko. *EPR of radiation defects in LiYF₄ crystals*. Abstr. of SCINT-2005, Alushta, Ukraine, 2005. p. 62.
- [6] I.Tale A.Sharakovsky L.Dimitrocenko P.Kulis, M.Springis. *Recombination processes in LiBaF₃ crystals*. Abstr. of SCINT-2005, Alushta, Ukraine, 2005. p. 59.
- [7] L. Dimitrocenko A. Fedotovs, U. Rogulis. *Electron paramagnetic resonance studies of radiation defects in LiYF₄ crystal*. Abstr. of LUMDETR-2005, Lviv, Ukraine, 2006. p. 190.
- [8] A.Veispals M.Springis P.Kulis A.Fedotovs L.Dimitrocenko, U.Rogulis. *Luminescence of Ce-doped borate-oxyfluoride glass ceramics*. Abstr. of EURODIM-2006, Milano, Italy, 2006. p. 136.
- [9] A.Misnevs U.Rogulis M.Springis A.Sarakovskis, L.Dimitrocenko. *Up-conversion process in Erbium dopped lithium fluoride bulk crystal, lithium borate oxyfluoride glass and glass ceramics*. Abstr. of FM&NT-2007, Riga, Latvia, 2007. p. 74.
- [10] L. Dimitročenko M. Sprinģis P. Kulis A. Fedotovs U. Rogulis, A. Veispāls. *Optical properties of Ce-doped oxy-fluoride composites*. Abstr. of FM&NT-2006, Riga, Latvia, 2006. p. 61.

- [11] U. Rogulis A. Fedotovs, L. Dimitročenko. *Radiācijas defektu EPR $LiYF_4$ kristālos*. LU CFI 22. zinātniskās konferences tēzes, Rīga, Latvija, 2006. p. 7.
- [12] L. Dimitročenko A. Fedotovs, U. Rogulis. *EPR of intrinsic defects in $LiYF_4$ crystal*. Abstr. of SCINT-2007, Winston-Salem, USA, 2007. p. 104.

Literatūra

- [1] A.Voloshinovski V.Voronova G.Zimmerman A.Gektin, N.Shiran. *Scintillation in LiBaF₃(Ce) Crystals*, volume 45. Transactions on nuclear science, 1998. pp. 505–507.
- [2] B.C.Grabmaier. *Luminescent materials for medical application*, volume 60&61. Journal of luminescence, 1994. pp. 967–970.
- [3] N.V.Shiran, A.V.Gektin, O.A.Shepelev, N.P.Ivanov V.V.Voronova, and Yu.A.Nesterenko. *Color centre luminescence in pure and Mg-doped LiBaF₃ crystals*, volume 33. Radiation measurements, 2001. pp. 649–652.
- [4] W.Chen Y.Dong J.-H.Lin M.-Z.Su, W.Zhao. *X-ray storage phosphors, their properties and mechanism*, volume 255. Journal of Alloys and Compounds, 1995. pp. 539–543.
- [5] M.Ito A.Brenier H.Sato T.Fukuda-G.Boulon A.Bensalah, Y.Guyot. *Growth of Yb³⁺-doped YLiF₄ laser crystal by the Czochralski method. Attempt of Yb³⁺ energy level assignment and estimation of the laser potentiality*, volume 26. Optical Materials, 2004. pp. 375–383.
- [6] T.Fujita H.Sato M.Nikl T.Fukuda A.Bensalah, K.Shimamura. *Growth and characterization of LiBaF₃ single crystal as a new optical material in the VUV region*, volume 348. Journal of Alloys and Compounds, 2003. pp. 258–262.
- [7] Qiang Tang-Haili Hu Hongbin Liang Qiang Su Li Feng, Jing Wang. *Optical properties of Er³⁺-singly doped and Er³⁺/Yb³⁺-codoped novel oxyfluoride glasses*, volume 32. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. pp. 2090–2095.
- [8] S.P.Morato S.L.Baldochi I.M.Ranieri, A.H.A.Bressiani. *The phase diagram of the system LiF-GdF₃*, volume 379. Journal of Alloys and Compounds, 2004. pp. 95–98.
- [9] S.P.Morato S.L.Baldochi I.M.Ranieri, A.H.A.Bressiani. *The phase diagram of the system LiF-GdF₃*, volume 379. Journal of Alloys and Compounds, 2004. pp. 95–98.

- [10] S.P.Morato S.L.Baldochi I.M.Ranieri, A.H.A.Bressiani. *The phase diagram of the system LiF-GdF₃*, volume 379. *Jornal of Alloys and Compounds*, 2004. pp. 95–98.
- [11] L.Prado, L.Gomes, S.L.Baldochi, S.P.Morato, and N.D.Vieira Jr. *Electron-irradiation-induced defects in BaLiF₃ crystals*, volume 10. *J.phys.Condens.matter*, 1998. pp. 8247–8256.
- [12] M.Yamaga, T.Imai, K.Shimamura, T.Fukuda, and M.Honda. *Optical spectroscopy of Ce³⁺ in LiBaF₃*, volume 12. *J.phys.Condens.matter*, 2000. pp. 3431–3439.
- [13] T.Fujita H.Sato M.Nikl T.Fukuda A.Bensalah, K.Shimamura. *Plavkstj sol-jevih smesej, sodjezhashis solei litija, barija i lantana*, volume 4. *Zhurnal njeorganjicheskoi himiji*, 1982. pp. 1029–1032.
- [14] Агулянский А.И., Бессонова В.А. *Плавкость солевых смесей содержащих фториды лития бария и лантана*, volume 27 of 4. *Журнал неорганической химии*, 1982. pp.1029–1034.
- [15] N.V.Shiran, A.V.Gektin, A.S.Voloshinovski, and V.V.Voronova. *Radiation induced processes in LiBaF₃ crystals*, volume 29. *Radiation measurements*, 1998. pp. 295–298.
- [16] N.V.Shiran A.V.Gektin and V.V.Voronova. *Radiation Damage in Pure and Rare Earth Doped LiBaF₃ Crystals*, volume 44. *Transastions on nuclear science*, Jun 1997. pp. 857–860.
- [17] I.Tale A.Veispals H.-J.Fitting M.Springis, P.Kulis. *Defect luminescence of LiBaF₃ perovskites*, volume 12. *Kluwer academic Publishers*, 2000. pp. 479–484.
- [18] Yunlong Yu-En Ma Feng Bao Zhongjian Hu Yao Cheng Daqin Chen, Yu-ansheng Wang. *Influences of Er³⁺ content on structure and upconversion emissin of oxyfluoride glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals*, volume 95. *Materials Chemistry and Physics*, 2006. pp. 264–269.
- [19] N.A.Smith M.Altunbas B.Cocayne J.G.Plant I.R.Harris, H.Safi. *The relationship between crystal growth behavior and constitution in the systems LiF-LuF₃, LiF-ErF₃ and LiF-YF₃*, volume 18. *Jornal of Materials science*, 1983. pp. 1235–1243.
- [20] Hiroshi Machida-Martin Nikl Tsuguo Fukuda Hiroki Sato, Amina Bensalah. *Growth and characterization of 3-in size Tm, Ho-codoped LiYF₄ and LiLuF₄ single crystals by Czochralski method*, volume 253. *Jornal of Crystal Growth*, 2003. pp. 221–229.

- [21] Nakano K.-Mujilatu N. Fukuda T. Baldochi S.L., Shimamura K. *Ce-doped LiYF₄ growth under CF₄ atmosphere*, volume 205. *Journal of Crystal Growth*, 1999. pp. 537–542.
- [22] Yutaka Anzai-Taiju Tsuboi Akira Suiyama, Masamichi Katsurayama. *Spectroscopic properties of Yb doped YLF grown by a vertical Bridgman method*, volume 408-412. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. pp. 780–783.
- [23] S.P.Morato S.L.Baldochi I.M.Ranieri, A.H.A.Bressiani. *The phase diagram of the system LiF–GdF₃*, volume 379. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. pp. 95–98.
- [24] L.V.G.Tarelho N.U.Wetter S.L.Baldochi-L.Gomes P.S.F. de Matos W. de Rossi G.E.C.Nogueira L.C.Courrol E.A.Barbosa E.P.Maldonado S.P.Marato N.D.Vieira Jr., I.M.Ranieri. *Laser development of rare-earth doped crystals*, volume 344. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002. pp. 231–239.
- [25] Т.В.Андреева, А.С.Болгар и.др. *Свойства элементов (справочник)*, volume 1. Металлургия, 1976.
- [26] N.M.Khaidukov J.C.Krupa D.Lo, V.N.Makhov. *Two-photon excitation to 4f⁶5d configuration of Gd³⁺ in LiGdF₄ crystal by KrF excimer laser*, volume 119–120. *Journal of Luminescence*, 2006. pp. 28–32.
- [27] Zhonghong Jiang Zhongmin Yang. *Thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺-doped lead fluorogermanate glasses*, volume 121. *Journal of Luminescence*, 2006. pp. 149–158.
- [28] Zaide Deng Fangning Su. *Indirect sensitization blue-upconversion wavelength vary in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped TeO₂-TiO₂-K₂O glasses*. *Optical Materials*, 2006. (article in press).
- [29] W.J.Clarida M.Affatigato S.A.Feller R.K.Brow A.E.Burns, D.W.Winslow. *Structure of binary neodymium borate glasses by infrared spectroscopy*, volume 352. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. pp. 2364–2366.
- [30] Matthew J.Dejneka. *Transparent Oxyfluoride glass ceramics*, volume 23. *MRS Bulletin*, Nov 1998. pp. 57–62.
- [31] R.Mu S.H.Morgan Z.Pan, A.Ueda. *Upconversion luminescence in Er³⁺-doped germanate-oxyfluoride and tellurium-germanate-oxyfluoride transparent glass-ceramics*. *Journal of Luminescence*, 2006. (article in press).
- [32] Yuansheng Wang-Feng Bao En Ma, Zhongjian Hu. *Influence of structural evolution on fluorescence properties of transparent glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals*. *Journal of Luminescence*, 2006. (article in press).

- [33] Weidong Xiang-Hongtao Sun Lili Hu Zhongchao Duan, Junjie Zhang. *Multicolor upconversion or $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ doped Oxyfluoride glass ceramics*. Materials Letters, 2006. (article in press).
- [34] Yunlong Yu-En Ma Lihua Zhou Daqin Chen, Yuansheng Wang. *Microstructure and luminescence of transparent glass ceramics containing $Er^{3+}:BaF_2$ nano-crystals*, volume 179. Journal of Solid State Chemistry, 2006. pp. 518–523.
- [35] Xianping Fan Xvsheng Qiao and Minquan Wang. *Luminescence behavior of Er^{3+} in glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals*, volume 55. Scripta Materialia, 2006. pp. 211–214.
- [36] Y.Messaddeq S.J.L.Ribeiro R.R.Goncalves-S.R.Luthi A.S.L.Gomes A.J.Barbosa, F.A.Dias Filho. *$1.5 \mu m$ Emmision and infrared-to-visible frequency upconversion in $Er^{3+} Yb^{3+}$ -doped phosponiobate glasses*, volume 352. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. pp. 3636–3641.
- [37] Ч. КИТТЕЛЬ. *Введение в физику твердого тела*. Наука, 1978. pp. 125–142.
- [38] Fujita T.-Sato H. Nikl M. Fukuda T. Bensalah A., Shimamura K. *Growth and characterization of $BaLiF_3$ single crystal as a new optical material in the VUV region*. Journal of Alloys and Compounds, Jan. 2003. pp. 258–262.
- [39] M.Springis U.Rogulis J.Trokss A.Veispals-H.-J. Fitting P.Kulis, I.Tale. *Radiation defects in $LiBaF_3$ perovskites*. Kluwer Academic Publishers, Jan. 2000. pp. 393–398.
- [40] M.Venkata Narajana K.Somaiah. *V_k centers, Energy transfer and Thermos-stimulated luminescence of europium activated $LiBaF_3$* , volume 24. Materials Chemistry and Physics, 1990. pp. 353–362.
- [41] M.Ito A.Brenier H.Sato T.Fukuda-G.Boulon A.Bensalah, Y.Guyot. *Growth of Yb^{3+} doped $YLiF_4$ laser crystal by the Czochralski method. Attempt of Yb^{3+} energy level assignment and estimation of the laser potentiality*, volume 26. Optical materials, 2004. pp. 375–383.
- [42] Xunsi Wang-Tiefeng Xu Haouquan Li Qinhua Nie, Cheng Jiang. *Frequency upconversion properties of Er^{3+}/Yb^{3+} -codoped lead-germanium-bismuth oxide glasses*, volume 41. MRS Bulletin, 2006. pp. 1496–1502.
- [43] Hongtao Sun-Yongzeng Fang Lili Hu Junjie Zhang Meisong Liao, Shunguang Li. *Upconversion properties of Tm^{3+}/Yb^{3+} codoped fluorophosphate glasses with low phonon density of states*, volume 60. Materials Letters, 2006. pp. 1783–1785.
- [44] А.А.Воробьев. *Центры окраски в щелочногалоидных кристаллов*. Томск, 1968.

Attēlu rādītājs

2.1. Eitektiska tipa divkomponenšu sistēmas fāžu diagramma.	13
2.2. Nekongruentu savienojumu binārās sistēmas fāžu diagramma.	13
2.3. Kristāla audzēšana pēc BS metodes.	18
2.4. Kristāla audzēšana pēc Cz metodes.	20
2.5. LBF kristāliskais režģis.	21
2.6. LiF–BaF ₂ fāžu diagramma.	21
2.7. LYF kristāliskais režģis.	22
2.8. LiF–YF ₃ fāžu diagramma.	23
2.9. LiF–GdF ₃ fāžu diagramma.	24
2.10. Kristāla un defekta enerģētiskais novietojums.	26
2.11. Konfigurāciju koordināšu modelis.	27
2.12. PSL un TSL procesu attēlojums zonu shēmā.	30
2.13. PP enerģētisko ierosinājumu modelis.	32
3.1. Kristālu audzēšanas iekārtas ДОHEИ 3 principiālā shēma.	35
3.2. Kristālu audzēšanas iekārtas ДОHEИ 2 principiālā shēma.	36
3.3. Trīsdaļīga rezistīvā sildītāja elektriskā shēma.	36
3.4. Kristālu audzēšanas iekārtas ДОHEИ 1 principiālā shēma.	37
3.5. Spektrometra SPECORD M40 dubultmonohromatora shēma.	39
3.6. Kristālu luminiscences mērīšanas iekārta.	39
3.7. Absorbcijas mērījumu iekārtas vienkāršota shēma.	40
3.8. Ierosmes un luminiscences pētījumu iekārtas shēma.	41
4.1. LBF kristāls iegūts audzējot pēc Cz metodes.	49
4.2. LBF kristāls iegūts audzējot pēc BS metodes.	49
4.3. LBF kristāls iegūts audzējot pēc Kp metodes.	50
4.4. LYF kristāls, iegūts audzējot pēc Cz metodes.	54
4.5. LYF kristāls iegūts, audzējot no neatdedzināta kausējuma.	54
4.6. LGF kristāls, iegūts audzējot pēc Kp metodes.	56
4.7. RTG leņķiskās atkarības #LGF paraugam.	57
4.8. SEM attēls #BLLa:Ce paraugam.	60
4.9. SEM attēls #BLLi:Er paraugam.	60
4.10. RTG leņķiskās atkarības #BLLaLiGd:Ce paraugam.	61
4.11. #BLLaLiGd:Ce, #BLLiLa:Nd un #BLLi:Er paraugi.	61

4.12. RTG leņķiskās atkarības #BLLiLa:Nd paraugam.	62
4.13. RTG atkarības #BLLi:Er, #BLLi:Er1 un #BLLi:Er2.	63
4.14. SEM attēls #BLLi:Er1 paraugam.	63
4.15. SEM attēls #BLLi:Er2 paraugam.	64
4.16. Absorbcijas spektrs #LBF paraugam.	64
4.17. Ierosmes un luminiscences spektrs #LBF paraugam.	65
4.18. Molvo–Aivi sakarība dažādiem halogenīdu kristāliem.	66
4.19. Luminiscences termiskās dzišanas sakarība #LBF paraugam.	68
4.20. PSL spektrs #LBF:Ce paraugam (RTG 40 min.).	68
4.21. PSL spektrs #LBF:Eu paraugam (RTG 40 min.).	69
4.22. Absorbcijas spektri #LYF=3 un #LBF=3 paraugam.	71
4.23. PL un ierosmes spektrs #LYF:Tl,In paraugam.	71
4.24. RTG luminiscences spektrs #LYF:Tl,In paraugam.	72
4.25. PL un ierosmes spektrs #LGF paraugam.	72
4.26. Absorbcijas spektrs vairākiem OxFGC paraugiem.	73
4.27. PL spektrs #BLLa:Ce paraugam.	74
4.28. Luminiscences ierosmes spektrs #BLLa:Ce paraugam.	74

Tabulu rādītājs

2.1.	LiF–BaF ₂ fāžu diagrammas punkti [14].	21
3.1.	3.1.zīmējumā uzdoto simbolu skaidrojums.	35
3.2.	3.2.zīmējumā uzdoto simbolu skaidrojums.	35
3.3.	3.4.zīmējumā uzdoto simbolu skaidrojums.	37
3.4.	Spektrometra SPECORD M40 sastāvdaļu uzskaitījums.	38
3.5.	3.6.zīmējumā uzdoto simbolu skaidrojums.	40
3.6.	3.7. un 3.8.zīmējumos uzdoto simbolu skaidrojums.	41
3.7.	Darbā lietotie fluorīdu kristāli un to raksturlielumi.	42
3.8.	Izejvielu raksturojums fluorīdu kristālu audzēšanai.	44
3.9.	Darbā izmantotie OxFGC paraugi un to raksturlielumi.	46
3.10.	Izejvielu raksturojums OxFGC sintēzei.	47
4.1.	Jonu kristālu F–centra absorbcijas novietojums [44].	67

Pateicības

Darbs pilnībā tika izpildīts **LU CFI**. Kā arī saņemts atbalsts no Eiropas sociālā fonda (**ESF**).

Šī darba rezultātu tapšanā ir iesaistīti daudzi **LU CFI** zinātnieki un citi darbinieki. Vēlos pateikties par atbalstu un sadarbību vairāk kā sešu gadu garumā sekojošiem cilvēkiem (pēc uzvārdiem alfabēta secībā):

Dr.st.	Andrim F edotovam,
Dr.st.	Romānam K rutohvostovam,
Dr.	Pēterim K ūlim,
Dr.	Anatolijam M išņovam,
Dr.	Aloizijam P atmalniekam,
Dr.	Antonam P ujātam,
Dr.habil.asc.prof.	Uldim R ogulim,
Dr.habil.	Mārim S prīņģim,
Dr.st.	Anatolijam Š arakovskim,
Dr.habil.prof.	Ivaram T ālem,
Dr.	Ārim V eispālam.