

значительной степени способствует стабильности и надежности работы оптической системы.

1. Медведев Е.М., Данилин Е.М., Мелиников С.Р. Лазерная локация земли и леса: Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Геолидар, Геоскосмос; Красноярск: Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, 2007. – 230 с.

УДК 539.264

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{Er}^{3+}:\text{K}_2\text{YF}_5$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Вилейшикова Е.В.¹, Лойко П.А.², Хайдуков Н.М.³, Юмашев К.В.¹

¹ Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³ ИОНХ РАН, Москва, Россия

Кристаллы сложных фторидов с общей формулой M_2LnF_5 кристаллизуются в системе $\text{MF} - \text{LnF}_3$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ и $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$. Они обладают качествами радиационно стойких, прозрачных в широкой спектральной области, низкофононных оптических матриц. Благодаря возможности частичного замещения кристаллографических позиций “нейтральных” редкоземельных ионов ($\text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) оптически активными ионами ($\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ и др.) без формирования ионных вакансий, структурным особенностям и низким значениям энергий фононов кристаллической решетки ($\sim 400 \text{ см}^{-1}$), данные кристаллы перспективны как лазерные среды и, как и большинство фторидных кристаллов, как ап-конверсионные люминофоры.

Основным методом синтеза кристаллов $\text{RE}^{3+}:\text{K}_2\text{YF}_5$ является синтез в гидротермальных условиях. Традиционные направленные методы, такие как методы Чохральского, не позволяют эффективно синтезировать объемные кристаллы K_2REF_5 , ввиду ограничений кристаллической системы. Однако, по причине гигроскопичности кристаллов сложных фторидов, гидротермальный синтез может стать причиной ухудшения качества оптических матриц ввиду включения в структуру существенного количества ОН групп. Включение ОН групп в упорядоченную структуру K_2REF_5 , может сопровождаться формированием дефектов, а также разнообразить фононный спектр высокочастотными модами, что окажет влияние на тепловые свойства матрицы. Это является потенциальным препятствием для разработки как лазерных материалов, так и ап-конверсионных люминофоров на основе данных кристаллов.

В работе исследованы структурные свойства кристаллов сложных пентафторидов K_2YF_5 , активированных ионами Er^{3+} , в зависимости от температуры. Для экспериментов был изготовлен концентрационный ряд сложных фторидов K_2YF_5 , синтезированных в гидротермальных условиях в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва, Россия). Для гидротермальных экспериментов использовался автоклав объемом $\sim 40 \text{ см}^3$, с разделенной перфорированной диаграммой зоной растворения и кристаллизации. Кристаллы

формировались под действием температурного градиента (температура в зоне кристаллизации $\sim 750 \text{ K}$, температурный градиент $> 3 \text{ K/см}$ и давление $\sim 100 \text{ МПа}$) в результате реакции в водном растворе, содержащем 40–50 мол. % KF и LiF_3 , а также смесь оксидов $(1-x)\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$, где $x = 1, 0.1, 0.05, 0.02$. В результате спонтанной кристаллизации получен концентрационный ряд кристаллов $\text{Er}:\text{K}_2\text{YF}_5$, размер которых составил $\sim 5\text{-}10 \text{ мм}$, рисунок 1.



Рисунок 1 – Фотография экспериментальных образцов кристаллов 10 ат. % $\text{Er}^{3+}:\text{K}_2\text{YF}_5$

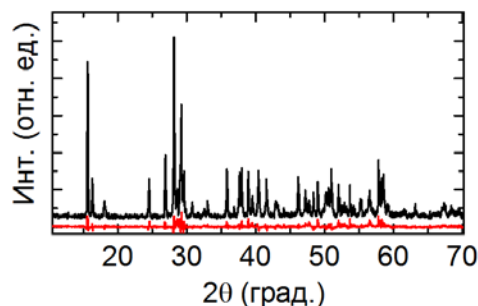


Рисунок 2 – Рентгенограмма K_2YF_5 (303 К) и разница между расчетной и экспериментальной рентгенограммой

Для структурных исследований методом анализа рентгенограмм образцы тщательно перетирались в порошок. Рентгенограммы регистрировались на электронном диффрактометре Bruker D8 Advance X-Ray diffractometer с $\text{Cu K}\alpha$ излучением в диапазоне температур 303 К до 775 К. Анализ рентгенограмм показал, что структура кристаллов принадлежит ромбической сингонии (пр. гр. $\text{Pn}21a$, #33). Параметры кристаллической ячейки уточнялись методом Ритвельда с использованием средств программного обеспечения HighScore PLUS (PANalytical). В процедуре уточнения участвовало три коэффициента нулевой линии a_0, a_1 и a_2 ,

приборная погрешность смещения образца, масштабный параметр, параметры элементарной ячейки a , b и c , профильные параметры U , V и W и относительные координаты атомов x/a , y/b и z/c . Также рассматривались тепловые параметры атомных позиций фтора и иттрия. Результат уточнения структуры K_2YF_5 при комнатной температуре приведен на рисунке 2.

Согласно полученным результатам, структура низкосимметричных пентафторидов K_2LnF_5 , где $Ln = Y, Er$, выглядит следующим образом. Сильно искаженные полиэдры LnF_7 (симметрия позиции Ln^{3+} : C_1) формируют цепочечную структуру вдоль оси b , объединяясь общими ионами фтора F. Ионы K^+ заполняют позиции нижней симметрии C_1 , распределяясь вдоль цепочек LnF_7 . В ромбических кристаллах K_2LnF_5 полиэдры LnF_7 делят по две грани, в результате чего в структуре формируются изолированные друг от друга цепочки, удаленные друг от друга на существенное расстояние $> 6.3 \text{ \AA}$, при этом межионные расстояния $Ln^{3+}-Ln^{3+} < 3.8 \text{ \AA}$, рисунок 3. Ионы фтора, не участвующие в формировании соединений между полиэдрами, участвуют в формировании связей с K^+ и возможными примесями. Для соответствующих кристаллографических позиций атомов F определена сильная анизотропия тепловых параметров B_{ij} . Кроме того, в некоторых пиках обнаружено слабое расщепление, что говорит о слабом понижении симметрии структуры.

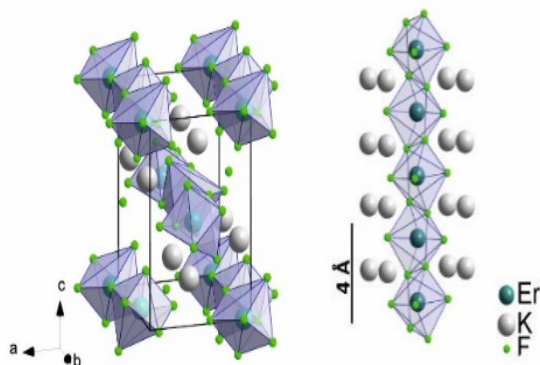


Рисунок 3 – Структура кристаллов K_2ErF_5

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки кристалла K_2YF_5 в зависимости от температуры

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
303	10.8021(8)	6.6130(6)	7.2645(1)	518.022
373	10.8295(8)	6.6145(2)	7.2820(4)	521.633
473	10.8732(7)	6.6405(1)	7.2981(1)	526.956
573	10.9154(6)	6.6639(2)	7.3161(4)	532.179
673	10.9698(2)	6.6939(7)	7.3375(8)	538.810
773	11.0105(2)	6.7199(4)	7.3561(1)	544.278

Ввиду некоторой гигроскопичности многих сложных фторидов, в том числе и исследуемого K_2YF_5 , а также спецификой гидротермального метода синтеза, в рентгенограммах некоторые

пики идентифицируются как фаза гидрофторидов. Массовая доля побочных фаз не превышает 2% во всех образцах. Уточненные значения параметров структуры исследуемых кристаллов приведены в таблице 1. Параметры элементарной ячейки вместе с объемом монотонно увеличиваются с ростом температуры. Такое поведение хорошо согласуется с рассчитанными структурными параметрами в рамках метода функционала плотности [1] для $K_2YF_5(OH)$, где OH группа встраивается в структуру, образуя связь O- Y^{3+} в плоскости (002).

Коэффициенты теплового расширения, линейные α_a , α_b и α_c и объемный α_V , определяются из температурных зависимостей параметров элементарной ячейки, рис. 4, как

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}, \quad \alpha_V(T) = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}; \quad (1)$$

$$L(T) = L_{303K} \exp \left[\int_{303K}^T \alpha(T) dT \right], \quad (2)$$

где L_{303K} – длина в определенном направлении кристаллической ячейки при комнатной температуре ($T = 303 \text{ K}$). При этом предполагалось, что коэффициенты расширения не зависят от температуры.

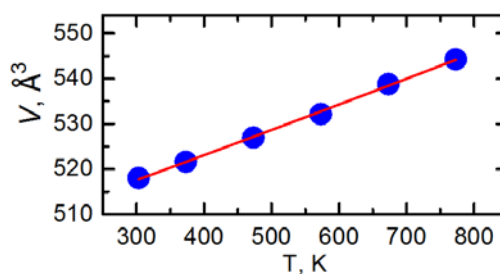


Рисунок 4 – Объем элементарной ячейки кристалла K_2YF_5 в зависимости от температуры

Для трех кристаллографических направлений a , b и c линейные коэффициенты теплового расширения $\alpha_a = 4.12$, $\alpha_b = 3.84$ и $\alpha_c = 2.53 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Существенный объемный коэффициент теплового расширения $\alpha_V = 10.59 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ может быть объяснен гигроскопичностью данных кристаллов, присутствием включений в виде OH групп в структуре пентафторида K_2YF_5 .

Хотя все результаты подтверждают включение в структуру OH, помимо возможного тушения люминесценции, это может также стать причиной более эффективного переноса энергии между оптически активными ионами Er^{3+} в плоскости (002) и в пределах цепочечной структуры из полиэдров LnF_7 . В дальнейшем, для характеристики эффективности этих процессов, планируется более детальное исследование фононного спектра в K_2YF_5 и в $K_2YF_5(OH)$ и исследование спектрально-кинетических свойств ап-конверсионной

люминесценции ионов Er^{3+} в K_2YF_5 с учетом поляризации света.

Настоящая работа выполняется с поддержкой Белорусского фонда фундаментальных исследований (проект №Ф17МС-012).

1. An ab initio density functional theory calculations on the K_2YF_5 crystal containing hydroxyl impurities / A.A. Gallegos-Cuellar, R. Licona-Ibarra, J.F. Rivas-Silva, A. Flores-Riveros, J. Azorín Nieto, J.F. Casco-Vásquez // Journal of Molecular Structure. – 2013. – V. 1051 – P. 177 – 179.

УДК 621.385.6

LASER PHOTOTHERMOACOUSTIC MICROSCOPY VERIFICATION

Wolkenstein S. S.¹, Khmyl A. A.², Kerentsev A.F.³, Kovalchuk N.S.³, Solovjov J.A.³, Rubtsevitch I.I.³

¹PJSC “PLANAR-SO”, Minsk, Belarus

²BSUIR, Minsk, Belarus

³JSC “INTEGRAL” - “INTEGRAL” Holding Managing Company

New possibilities are opened towards original highly sensitive nondestructive testing method – laser photothermoacoustic microscopy (LPTAM), based on applied physical multigraded principles of faint signals excitation, registration and processing with posterior extraction of useful information concerning permanent connections internal structure with macro-, micro- and sub micro- resolution. On account of high sensitivity to a continuity violation of aforesaid permanent connections the most difficult problem of this method future commissioning lies in the fact of output data verification. Considering complication of measuring body sampling in the range of maximal sensitivity to the continuity violation this method verification was successfully carried out by the means of destructive inspections, intercomparison of alternative nondestructive methods and statistical comparison based on a correlation analysis.

A. The specificity and reliability of this diagnostic multistage technique

In the course of inspection performed on microbonded connections (fig. 1) was caught essentially different sight of the resultant laser photoacoustic topograms (fig. 2, 3) of two extreme kinds: unsatisfactory (fig. 2) and satisfactory connection quality (fig. 3).

The laser photoacoustic topogram (fig. 3) was resulted at the highest possible gain factor authenticated by background noise what vindicate the specificity and reliability of this diagnostic multistage technique. Besides background noise and configuration of the microbonded wire connection one can see island regions of aluminum oxide shut in films coloured in turquoise.



Figure 1 – Typical exterior view of the ultrasonic microbonded wire connection

The similar LPTAM check experiment was conducted on the imperfection specially created in the soldering paste die assembly layer of semiconductor chip #4 of the semiconductor device in order to provide congruence relative to the perfect mounted concomitant semiconductor chip #3 (Fig. 4).

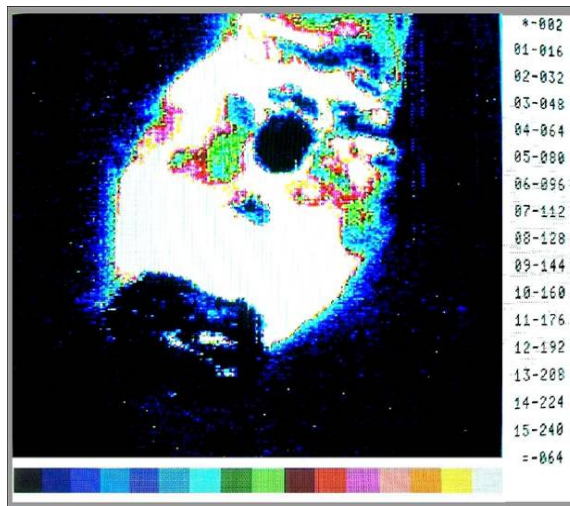


Figure 2 – Laser photoacoustic topograms of unsatisfactory connection quality (spatial X, Y resolution – 2.5 μm)

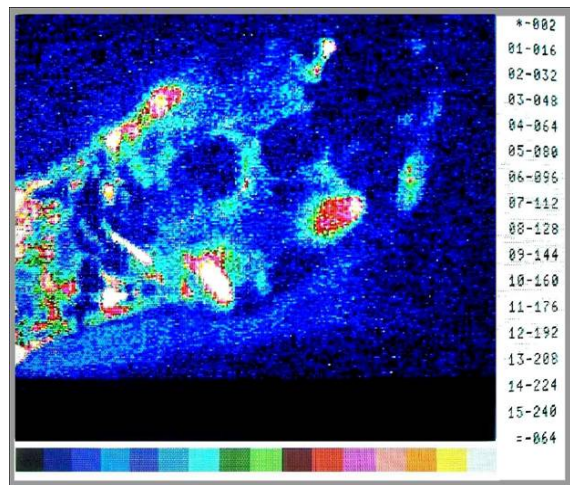


Figure 3 – Laser photoacoustic topograms of satisfactory (rotated) connection quality (spatial X, Y resolution – 2.5 μm)