



**Instytut Technologii Materiałów
Elektronicznych**

Praca doktorska

**WPŁYW WARUNKÓW TECHNOLOGICZNYCH
NA NIEJEDNORODNOŚCI KRYSZTAŁU
TLENOBORANU GADOLINOWO-WAPNIOWEGO
 $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3 - (\text{GdCOB})$**

Andrzej Kłos

Promotor
Prof. dr hab. Anna Pajączkowska

Warszawa, 2007

**Promotorowi pracy
prof. dr hab. Annie Pajączkowskiej**

za wsparcie i upór w dążeniu do celu, troskliwą opiekę naukową, za cenne rady i wskazówki, oraz wszechstronną, codzienną pomoc podczas wykonywania niniejszej pracy serdecznie dziękuję.

PODZIĘKOWANIA

Dziękuję Dyrektorowi Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych dr Zygmuntowi Łuczyńskiemu i Kierownikowi Zakładu Technologii Monokryształów Tlenkowych, ITME, prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Łukasiewiczowi za okazaną mi życzliwość i stworzenie atmosfery sprzyjającej wykonywaniu pracy doktorskiej.

Dziękuję wszystkim współautorom moich publikacji za umożliwienie wykonania badań i pomoc w interpretacji wyników, a w szczególności profesorom Marii Lefeld-Sosnowskiej z Instytutu Fizyki, UW i Witoldowi Ryba-Romanowskiemu z Instytutu Niskich Temperatur PAN a także dr Jarosławowi Domagale z Instytutu Fizyki PAN.

Za przyjazną atmosferę i wszelką okazaną pomoc dziękuję koleżankom i kolegom z Zakładu Technologii Monokryształów Tlenkowych oraz innych Zakładów ITME z którymi współpracowałem, a w szczególności dr Ryszardowi Diduszce, dr Andrzejowi Bajorowi, mgr inż. Jarosławowi Kisielewskiemu, mgr Markowi Świrkowiczowi, mgr Edycie Wierzbickiej, mgr Władysławowi Hofmanowi.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	1
2. DOTYCHCZASOWY STAN WIEDZY	3
2.1. Opisane w literaturze kryształy na bazie $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$	3
2.2. Struktura $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$	5
2.3. Zasady nieliniowej konwersji promieniowania elektromagnetycznego	10
2.4. Własności fizykochemiczne $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$	13
2.4.1. Własności optyczne	13
2.4.1.1. Absorpcja i transmisja światła w zakresie UV -NIR	13
2.4.1.2. Współczynniki załamania	14
2.4.1.3. Własności nieliniowe	15
2.4.1.3.a <i>Warunki generacji drugiej harmonicznej</i>	15
2.4.1.3.b <i>Samopodwajanie częstotliwości</i>	16
2.4.2. Własności termiczne	19
2.4.2.1. Przewodnictwo cieplne	19
2.4.2.2. Współczynnik rozszerzalności termicznej	19
2.4.2.3. Ciepło właściwe	20
2.4.3. Porównawcze zestawienie własności GdCOB w odniesieniu do obecnie stosowanych kryształów w technice laserowej	21
3. CEL I TEZY PRACY	23
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	25
4.1. Synteza materiału wsadowego	25
4.1.1. Synteza w fazie stałej	25
4.1.1.1. Przygotowanie materiału wsadowego	25
4.1.1.2. Synteza składników GdCOB	27
4.1.2. Synteza metodą sol-żel	30
4.2. Metodyka otrzymywania monokryształów	33
4.2.1. Metoda Czochralskiego	33
4.2.1.1. Cykl technologiczny otrzymywania monokryształu GdCOB	37
4.2.1.1.a <i>Urządzenie do wyciągania kryształów</i>	37

4.2.1.1.b. Układ cieplny	39
4.2.1.1.c. Wzrost monokryształów	41
4.2.1.2. Pomiar gradientów temperatury w układzie wzrostu kryształu GdCOB	48
4.2.2. Metoda mikrowyciągania	55
4.2.3. Domieszkowanie GdCOB jonami Nd³⁺ i Eu³⁺	58
4.2.3.1. Domieszkowanie neodymem	62
4.2.3.2. Domieszkowanie europem	64
4.3. Własności otrzymanych monokryształów	67
4.3.1. Skład ilościowy monokryształu GdCOB	67
4.3.2. Strukturalne defekty kryształów GdCOB	72
4.3.2.1. Stałe sieciowe matrycy GdCOB	72
4.3.2.2. Defekty struktury ujawnianie trawieniem chemicznym	73
4.3.2.3. Rozkład zdefektowania określany metodą projekcyjnej topografii rentgenowskiej	76
4.3.2.4. Defekty przestrzenne sieci krystalograficznej badane metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej	80
4.3.2.5. Lokalizacja atomów (Ca, Gd) w kryształach GdCOB oceniana metodami spektroskopowymi	92
4.3.3. Stabilność termodynamiczna kryształów GdCOB	100
4.3.3.1. Badanie zależności ciepła właściwego GdCOB od temperatury	100
4.3.3.2. Badanie stabilności temperaturowej metodą spektroskopii Ramana	101
4.3.4. Własności optyczne i laserowe monokryształów GdCOB:Nd³⁺	105
4.3.4.1. Własności spektroskopowe	105
4.3.4.1.a. Transmisja	105
4.3.4.1.b. Absorpcja	106
4.3.4.1.c. Luminescencja	109
4.3.4.2. Badania dwójłomności GdCOB metodami polaryzacyjno-optycznymi	112
4.3.4.3. Generacja drugiej harmonicznej	120
5. PODSUMOWANIE	125
6. LITERATURA CYTOWANA	132
7. WYKAZ PUBLIKACJI I WYSTĄPIEŃ	141

1. WSTĘP

Odkryte w ostatnich latach monokryształy tlenoboranu wapniowo - gadolinowego $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) są optycznie nieliniowymi materiałami, szczególnie atrakcyjnymi do zastosowań w technice laserowej. Domieszkowanie jonami aktywatorów wyposaża ten materiał w zdolność do równoczesnej generacji światła w akcji laserowej i jego powielania w wiązkach harmonicznym. GdCOB charakteryzuje się wysokim efektywnym współczynnikiem wytwarzania drugiej harmonicznej, szczególnie w zakresie światła zielonego, a domieszkowany jonami ziem rzadkich (Nd, Yb, Dy, Ho) może generować światło w całym zakresie widma widzialnego, jest więc potencjalnym źródłem światła białego.

Światło laserowe o określonej długości fali może być uzyskane poprzez emisję z poziomu energetycznego charakterystycznego dla danej domieszki aktywatora. Przy pomocy nieliniowej konwersji częstotliwości można otrzymać nowe długości światła laserowego. Szczególnie poszukiwane są źródła światła krótkofalowego o niewielkich rozmiarach i dużej mocy ze względu na ich zastosowania w optycznych pamięciach, fotolitografii, telekomunikacji i wyświetlaczach laserowych. W stosowanych obecnie rozwiązaniach, uzyskanie np. światła niebieskiego wymaga układu składającego się z kilku diod lub laserów. Natomiast lasery oparte na kryształach GdCOB aktywowane jonami ziem rzadkich i pobudzone półprzewodnikowymi diodami InGaAs lub AlGaAs mogą być źródłem generacji nie tylko niebieskiego światła, ale też trójkolorowej wiązki światła (czerwonej, zielonej i niebieskiej), przy bardzo prostej konstrukcji urządzenia.

Struktura kryształu, czyli brak środka symetrii oraz obecność osi polarnej pozwalają spodziewać się także aktywności piezoelektrycznej GdCOB, co może umożliwić w przyszłości wykorzystanie tego materiału jako podłoża piezoelektrycznego w czujnikach akustycznych.

Aplikacyjnie zadowalające rozmiary monokryształów GdCOB uzyskuje się przy zastosowaniu metody Czochralskiego. Metoda ta została po raz pierwszy opisana w roku 1917 [1]. Wynalazca otrzymywał w ten sposób kryształy metali o niskiej temperaturze topnienia. Aktualnie jest ona szeroko stosowana do produkcji objętościowych materiałów tlenkowych, mających zastosowanie w przemyśle elektronicznym głównie w optoelektronice : lasery, urządzenia nieliniowe, pasywne, scyntylatory, podłoża pod cienkie warstwy.

Teoretyczne modele wzrostu kryształów metodą Czochralskiego, ze względu na różnorodność i dużą ilość wzajemnie zależnych od siebie parametrów fizykochemicznych krystalizowanych związków i skomplikowany opis matematyczny zjawisk towarzyszących procesowi krystalizacji, oparte są na wielu bardzo uproszczonych założeniach. Zatem każdy krystalizowany materiał wymaga specyficznego podejścia i doświadczalnego opracowania technologii.

Tlenoboran wapniowo - gadolinowy w porównaniu z wieloma innymi materiałami o właściwościach nieliniowych łączy w sobie wiele zalet:

- topi się kongruentnie, co umożliwia otrzymywanie monokryształów metodą Czochralskiego,
- struktura i skład chemiczny GdCOB pozwala na podstawienie kationu ziemi rzadkiej w szerokim zakresie stężenia, większym niż w przypadku innych kryształów laserowych,
- materiał ten charakteryzuje się szerokim pasmem transmisji w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni,
- posiada dobre własności mechaniczne i jest niehigroskopijny.

Głównym celem niniejszej rozprawy jest prezentacja wyników dotyczących otrzymywania oraz defektów strukturalnych monokryształu GdCOB z jednoczesną próbą określenia przyczyn ich powstawania i wpływu na własności spektroskopowe

Dotychczas w doniesieniach literaturowych problem zdefektowania strukturalnego kryształów GdCOB był traktowany marginalnie i do czasu naszych publikacji nie prezentowano tak szerokiego zakresu badań. W związku z powyższym wydaje się, że przedstawiona praca może poszerzyć na tyle zakres wiedzy o omawianym materiale i jego otrzymywaniu, że stanie się możliwa jego rutynowa produkcja. W chwili obecnej nie jest znana żadna firma handlowa, która oferuje monokryształ GdCOB lub elementy z niego wykonane.

Praca składa się z pięciu rozdziałów. Dotychczasowy stan wiedzy dotyczący monokryształów tlenoboranów ziem rzadkich opisano w rozdziale 2. Najistotniejsze tezy pracy zostały przedstawione w rozdziale 3. Rozdział 4 zawiera opis badań własnych i dyskusję uzyskanych wyników. Ogólne podsumowanie pracy przedstawiono w rozdziale 5.

2. DOTYCHCZASOWY STAN WIEDZY

2.1. Opisane w literaturze kryształy na bazie $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

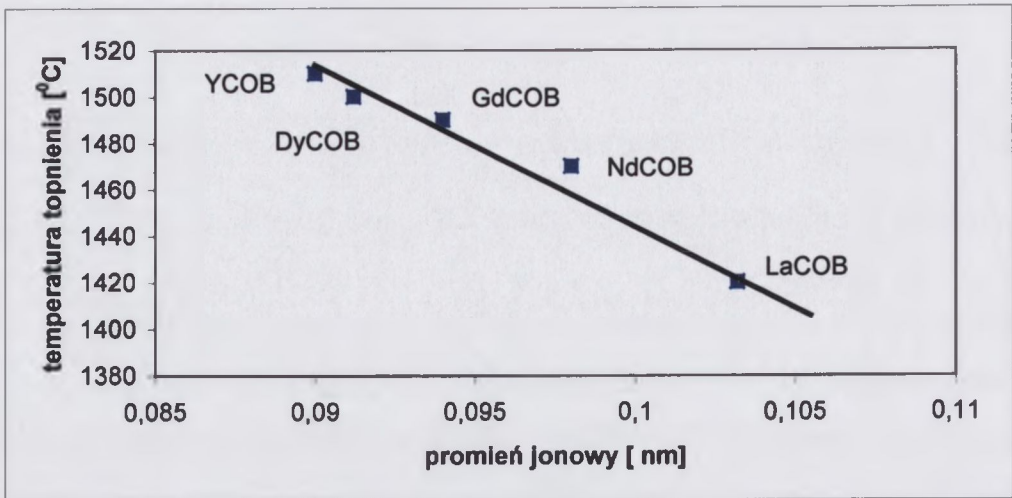
Struktura tlenoboranów ziem rzadkich o wzorze ogólnym $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (LnCOB), gdzie jako Ln mogą być podstawione jony ziem rzadkich La, Lu, Nd, Sm, Gd, Tb oraz Y została opisana po raz pierwszy we wczesnych latach dziewięćdziesiątych [4,5]. Pierwsze doniesienia o otrzymaniu kryształu tlenoboranu gadolinowo-wapniowego $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, (GdCOB) metodą Czochralskiego ukazały się w 1996r [2,3]. Obiecujące wyniki, uzyskane przez powyższych autorów, wywołały duże zainteresowanie grupą tlenoboranów ziem rzadkich. Obecnie kilkanaście ośrodków na świecie zajmuje się tymi materiałami.

Najczęściej stosowanymi substratami do otrzymywania związku GdCOB są: węgiel wapnia - CaCO_3 , tlenek gadolinu - Gd_2O_3 oraz tlenek boru - B_2O_3 lub też kwas borowy - H_3BO_3 . Stechiometrię kryształów badała grupa francuska [15], [16]. Wykonano szereg analiz składu kryształów z uwzględnieniem różnych jego obszarów: (w pobliżu początku i końca kryształu). Według cytowanych autorów, skład otrzymanych monokryształów był stechiometryczny w całej objętości kryształu. Świadczy to o tym, że materiał topi się kongruentnie.

M.Iwai i współautorzy [6] otrzymali monokryształ YCOB . W innych laboratoriach wyhodowano monokryształy LaCOB [7], SmCOB [8], ErCOB [9]. Natomiast H.Furuya i in. [10] uzyskali monokryształy mieszane $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}$, gdzie $0 < x < 1$. Zaletą tej grupy związków jest możliwość regulacji dopasowania fazowego w generacji drugiej harmonicznej dla danej długości fali poprzez kontrolowaną zmianę zawartości składnika x [20].

Z analizy danych literaturowych wynika, że temperatura topnienia związków LnCOB maleje wraz ze wzrostem promienia jonu lantanowca [16 -19]. Zależność tą pokazano na rysunku 1, a promienie jonowe ziem rzadkich w tabeli 1.

Temperatura topnienia LaCOB jest najniższa spośród wszystkich związków LnCOB i wynosi 1410°C . Monokryształ ten został otrzymany przez H.Shimizu i in.[19] ze składu stechiometrycznego, w atmosferze argonu, pomimo tego, że związek ten nie topi się kongruentnie. Najwyższą temperaturę topnienia wykazuje YCOB [6], wynosi ona 1510°C , co świadczy o najsilniejszych wiązaniach w kryształce YCOB spośród wszystkich kryształów LnCOB .



Rys.1 Temperatura topnienia LnCOB w funkcji promienia jonu lantanowca.

Tabela 1. Promienie jonowe atomów ziem rzadkich oraz itru i wapnia[21].

Pierwiastek	Promień jonowy
Ca ⁺²	1,00 Å
Y ⁺³	0,900 Å
La ⁺³	1,032 Å
Nd ⁺³	0,983 Å
Sm ⁺³	0,958 Å
Eu ⁺³	0,947 Å
Gd ⁺³	0,938 Å
Dy ⁺³	0,912 Å
Er ⁺³	0,890 Å
Yb ⁺³	0,868 Å

Obecnie badania są prowadzone głównie w kierunku domieszkowania tleno-boranów różnymi atomami ziem rzadkich. Celem tych prac jest uzyskanie lasera o wysokiej konwersji energii, dużej mocy, oraz otrzymanie promieniowania w obszarze spektralnym widma od niebieskiej do zielonej barwy.

Domieszkowanie jonami ziem rzadkich matrycy GdCOB zmienia ten pasywny kryształ nieliniowy w materiał zdolny do równoczesnej generacji światła w akcji laserowej i powielania częstotliwości. Zgodnie z badaniami prowadzonymi przez wielu eksperymentatorów, domieszkowanie jonami aktywatorów jest możliwe co

najmniej do poziomu kilkunastu procent atomowych w stosunku do gadolinu, a w wielu przypadkach w całym zakresie stężeń od 0 do 100%at [22]. Atomy lantanowców podstawiają atomy gadolinu izometrycznie, bez degradacji struktury związku. Z danych tabeli nr 1 widać, że neodym, lantan i europ charakteryzują się większymi promieniami jonowymi niż gadolin, w związku z czym można spodziewać się obniżenia zawartości domieszki w kryształach w stosunku do jej ilości w roztocie (współczynnik podziału < 1).

Mougel i in [23] badając monokryształy GdCOB domieszkowane Nd do 10%at. w stosunku do gadolinu stwierdzili, że dla stężenia neodymu $< 5\%$ at., zawartość tego jonu w roztocie była taka sama jak w kryształach, natomiast dla wyższych stężeń Nd współczynnik podziału był nieznacznie mniejszy od 1. Uzyskany przez J. Wanga [24] współczynnik podziału Nd^{3+} wynosił 0,8.

Domieszkowanie matrycy GdCOB jonami Yb^{3+} pozwala na wykorzystanie znacznie prostszego układu pasm energetycznych tego jonu w porównaniu z neodymem [25]. F. Mougel i in [14][26] otrzymali monokryształy o stężeniu aktywatora Yb^{3+} do 15%at. a określony przez nich współczynnik podziału był równy jedności. Natomiast w pracy [27] autorzy opisują monokryształ GdCOB:Dy, który daje akcję laserową o długości fali 585 nm (kolor żółty). Stężenie Dy wynosiło 7% at, a współczynnik podziału 0,88.

Dotychczas nie został określony współczynnik podziału dla jonów Eu^{3+} w omawianej matrycy.

2.2. Struktura $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Struktura kryształów związków tlenoboranów ziem rzadkich LnCOB, została przedstawiona przez Norrestama i Iliukhina [4,5]. Związki te krystalizują w układzie jednoskośnym i są optycznie dwuosiowe. Należą do grupy przestrzennej C_m , charakteryzują się jedną płaszczyzną symetrii zwierciadlanej i brakiem środka symetrii. Omawiane związki są izostrukuralne z fluoroboranem wapnia $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ [4] (grupa jonów Ca^{2+} F^- zastąpiona grupą Ln^{3+} O^{2-}) i krystalizują w strukturze fluoroapatytu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ [11], gdzie tetraedry fosforanowe są zastąpione przez trójkąty boranowe.

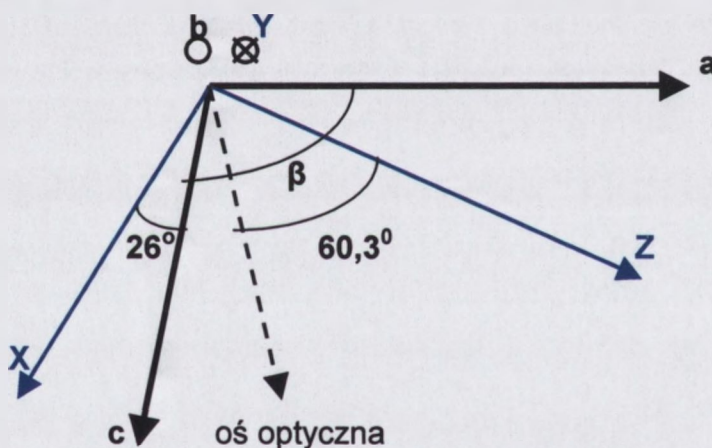
Przyjęto w niniejszej pracy, że układ krystalograficzny oznaczany będzie współrzędnymi (a,b,c) , a krystalofizyczny (X,Y,Z) . Według standardów US Institute of

Radio Engineers (IRE) w zakresie dotyczącym jednoskośnej struktury grupy punktowej m , kierunek b został wybrany prostopadłe do płaszczyzny symetrii zwierciadlanej. Wybór osi a i c został dokonany zgodnie z założeniem $a > c$.

W kryształach dwuosiowych optycznie indykatrysa współczynników załamania promienia nadzwyczajnego jest elipsoidą obrotową, której osie główne (X, Y, Z) związane są z trzema różnymi współczynnikami załamania n_x, n_y, n_z . [28]. Osie te są wybrane tak aby spełniony był warunek: $n_x < n_y < n_z$. W symetrii jednoskośnej, krystalograficzny układ (a, b, c) ze względu na swoją nieortogonalność nie jest zgodny z układem krystalofizycznym. Wzajemna orientacja obu układów według cytowanych autorów [12] w przypadku GdCOB jest następująca:

$(a, Z) = 26^\circ$; $(c, X) = 15^\circ$; $\beta = 100,26^\circ$; (b, Y) równoległe, ale przeciwnie skierowane.

Powyżej opisana, wzajemna orientacja układów pokazana jest na rysunku 2.

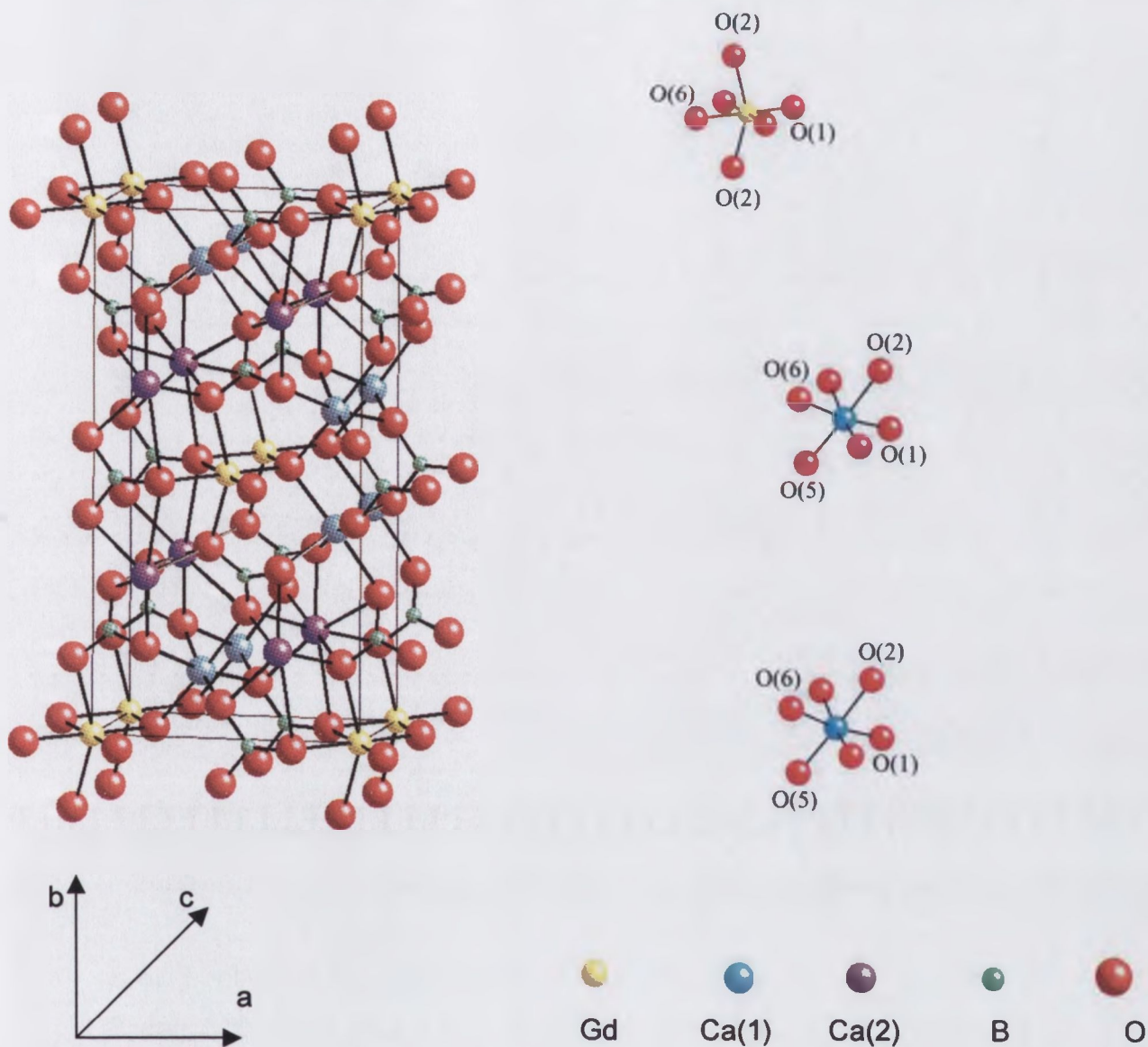


Rys.2. Wzajemna orientacja osi krystalograficznych i fizycznych [12].

Linia przerywana oznacza kierunek jednej z osi optycznych dla długości fali

$\lambda = 546 \text{ nm}$.

Dwie osie optyczne leżą w płaszczyźnie ZX (oś optyczna wyznacza kierunek w którym promienie zwyczajny i nadzwyczajny rozchodzą się z tą samą prędkością). Kąt pomiędzy osią Z i każdą z osi optycznych zależy od długości fali. Dla fali o długości 546 nm wynosi on $60,3^\circ$ [12,13]. Struktura komórki elementarnej związku $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ pokazana jest na rysunku 3.



Rys.3. Struktura komórki elementarnej GdCOB [12].

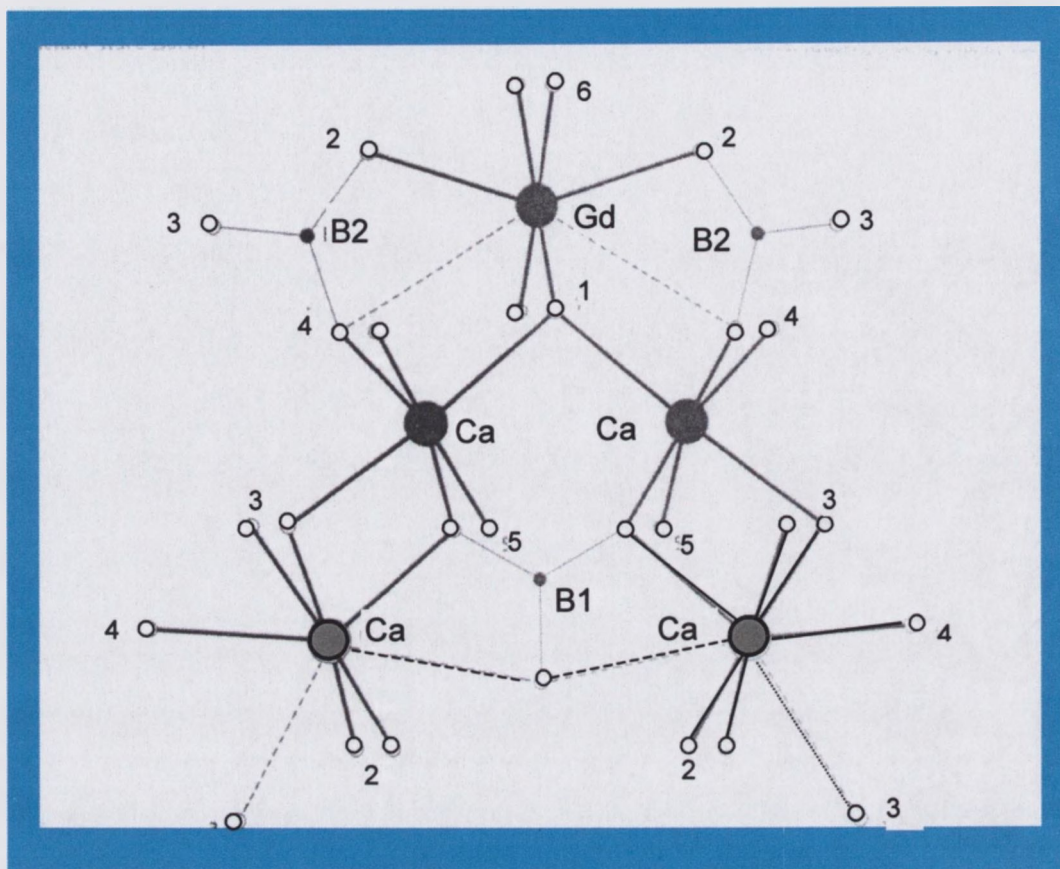
Stałe sieci GdCOB wynoszą [15]:

$$a = 8,078 \text{ \AA}, \quad b = 15,981 \text{ \AA}, \quad c = 3,552 \text{ \AA}, \quad \beta = 101,30^\circ.$$

Komórka elementarna zawiera:

dwa trójkąty B(1)O₃; cztery trójkąty B(2)O₃; dwa oktaedry GdO₆,
cztery oktaedry Ca(1)O₆; cztery oktaedry Ca(2)O₆.

Fragment komórki elementarnej przedstawiono na rysunku 4. Zaznaczono na nim wiązania atomowe metal – tlen. Długość tych wiązań podano w tabeli 2 [14], zamieszczonej na końcu rozdziału.



Rys 4. Fragment struktury GdCOB. Kierunek rzutu ok. 10^0 od [001]. Linia przerywaną zaznaczono najdłuższe wiązania Gd-O i Ca(2)-O [4].

Strukturalna budowa przestrzenna rozpatrywanego związku składa się z: pięciu oktaedrów – w tym jeden Gd, dwa Ca(1), dwa Ca(2) i trzech trójkątów BO_3 . Jony B(1) i Gd znajdują się w płaszczyźnie symetrii odbicia zwierciadlanego, która jest prostopadła do płaszczyzny rysunku. Jony Ca(1), Ca(2) i B(2) zajmują pozycje symetryczne względem płaszczyzny zwierciadlanej.

Grupy BO_3^- tworzą prawie idealne trójkąty, co wynika z długości wiązań między atomem B i O, podanych w tabeli 2. Trójkąty B(1)O_3 leżą w płaszczyźnie (001), natomiast trójkąty B(2)O_3 są nieznacznie odchyłone od tej płaszczyzny. Jony Ca^{2+} zajmują dwa nierównocenne położenia Ca(1) i Ca(2). Ca(1) znajduje się w lekko zdeformowanym oktaedrze o prawie identycznych długościach wiązań tlenowych. Średnia odległość Ca – O wynosi 2,349 Å.

Ca(2) tworzy silnie zdeformowany oktaedr, a średnia odległość Ca – O wynosi 2,549 Å. Jeżeli uwzględni się dwa dodatkowe tleny O(3) i O(6) będzie to wielościan złożony z ośmiu atomów tlenu. Dwa oktaedry Ca(1) i oktaedr Gd mają wspólny

wierzchołek – atom tlenu O(1). Jest to jedyny atom tlenu nie związany z borem. Wszystkie oktaedry CaO_6 łączą się wierzchołkami z trójkątami BO_3 , tworząc trójwymiarową sieć.

Jon Gd^{3+} znajduje się w zdeformowanym oktaedrze. Dwa najkrótsze wiązania są połączone z atomami tlenu O(1), leżą w płaszczyźnie symetrii zawierającej kierunki a i c . Długość tych wiązań jest równa 2,271 i 2,244 Å i jest mniejsza niż suma promieni jonowych Gd^{3+} i O^{2-} (wynosi ona 2,40 Å). Z tego powodu, w przypadku gdy jon Gd zostanie zastąpiony jonem o większym promieniu, stałe a i c będą rosły szybciej niż stała b . Pozostałe cztery wiązania Gd – O są dłuższe (2,37 – 2,44 Å). Węzeł jonu Gd wykazuje symetrię C_s , ponieważ atom Gd i cztery atomy tlenu znajdują się w płaszczyźnie zwierciadlanej dla której $y = 0$. Jony Gd tworzą łańcuch liniowy wzdłuż osi c . Odległość Gd – Gd w tym łańcuchu jest równa stałej c (na rys. 4 jest to kierunek prostopadły do płaszczyzny). Natomiast odległość pomiędzy kolejnymi łańcuchami jest prawie dwa razy większa od c . W związku z tym należy oczekiwać łatwiejszej migracji energii wzdłuż kierunku łańcucha Gd-Gd.

Tabela 2. Długości wiązań między atomami w sieci GdCOB [14].

Atomy	Długość wiązania	Atomy	Długość wiązania
Gd – O(1)	2,271	Sieć Ca(2)	
-O(1)	2,244	Ca – O(2)	2,477
-O(2)	2,402	Ca – O(2)	2,625
-O(2)	2,402	Ca – O(3)	2,332
-O(6)	2,366	Ca – O(3)	2,340
-O(6)	2,440	Ca – O(3)	2,872
Sieć Ca(1)		Ca – O(4)	2,487
Ca – O(1)	2,318	Ca – O(5)	2,333
Ca – O(3)	2,348	Ca – O(6)	2,932
Ca – O(4)	2,321	Sieć B(1)	
Ca – O(4)	2,372	B – O(5)	1,374
Ca – O(5)	2,354	B – O(5)	1,374
Ca – O(5)	2,372	B – O(6)	1,390
		Sieć B(2)	
		B – O(2)	1,387
		B – O(3)	1,376
		B – O(4)	1,380

Ilukhin [5] sugeruje możliwość statystycznego obsadzenia węzłów przez atomy Ca i Gd. Według zawartej w jego pracy sugestii, w realnej strukturze kryształu część jonów Ca zajmuje położenia przypisane jonom Gd. Zagadnienie to będzie przedmiotem badań w niniejszej pracy.

2.3. Zasady nieliniowej konwersji promieniowania elektromagnetycznego

Materiały o nieliniowych własnościach optycznych umożliwiają rozszerzenie zakresu promieniowania uzyskiwanego w wyniku akcji laserowej.

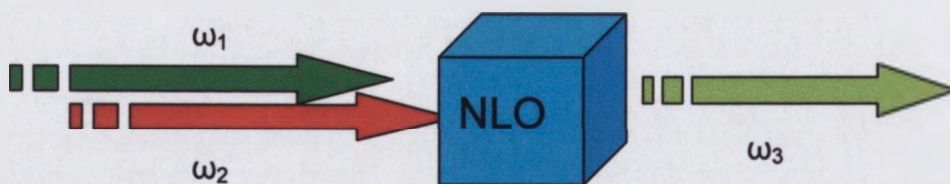
Efekty nieliniowe optycznie ujawniają się gdy wektor polaryzacji \mathbf{P} jest nieliniową funkcją przyłożonego do kryształu pola elektrycznego \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \dots) \quad (1)$$

Współczynnik $\chi^{(2)}$ jest różny od zera tylko wtedy, gdy ośrodek w którym rozchodzi się fala nie posiada środka symetrii [29]. Tak więc brak środka symetrii jest niezbędnym warunkiem nieliniowej konwersji światła.

Jeżeli na kryształ nieliniowy (NLO) pada promieniowanie lasera o częstotliwości ω to na wyjściu można uzyskać światło o wielokrotności podstawowej częstotliwości. Konwersja częstotliwości może przebiegać według następujących mechanizmów:

Addytywna generacja częstotliwości



Proces polega na złożeniu dwóch niskoenergetycznych fotonów na foton o wyższej energii:

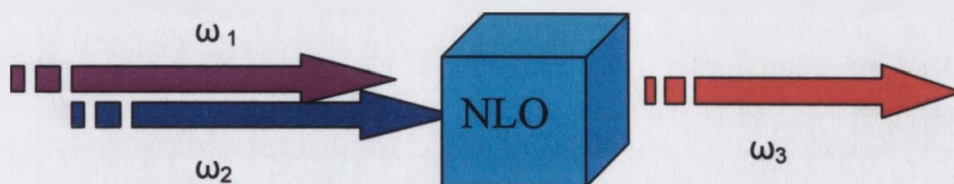
$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (2)$$

Generacja drugiej harmonicznej (ang. SHG) ma miejsce wtedy, gdy oba padające fotony mają taką samą częstotliwość. Wtedy światło wychodzące ma podwojoną częstotliwość:

$$2 \omega_{in} = \omega_{out} \quad (3)$$

Generacja trzeciej harmonicznej (THG) jest kombinacją promieniowania n.p. lasera YAG:Nd o długości fali $\lambda = 1064 \text{ nm}$ z falą drugiej harmonicznej o długości $\lambda = 532 \text{ nm}$, dając foton o długości fali $\lambda = 355 \text{ nm}$.

Różnicowa generacja częstości



Różnicowa generacja częstości polega na złożeniu dwóch wysokoenergetycznych fotonów w jeden niskoenergetyczny:

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_3 \quad (4)$$

Parametryczna generacja częstości (OPG)



Parametryczna generacja częstości polega na rozdzieleniu fotonu wysokoenergetycznego na dwa niskoenergetyczne:

$$\omega_1 = \omega_2 + \omega_3 \quad (5)$$

To zjawisko jest podstawą konstrukcji optycznych oscylatorów tzw. OPO, w których dla ustalonej długości fali pompy λ_1 otrzymuje się nieskończenie wiele długości fal wyjściowych poprzez hybrydyzację fal λ_2 i λ_3 .

Istotnym jest, że konwersja częstości promieniowania nie wymaga domieszkowania kryształu.

W procesie wytwarzania drugiej harmonicznej efektywność konwersji energii zależy przede wszystkim od dopasowania fazowego fali padającej i generowanej w kryształach NLO. Dopasowanie fazowe zachodzi wtedy, gdy fala podstawowa (padająca) ma taką samą fazę jak fala harmoniczna. Fale te będą w fazie, jeżeli oprócz zasady zachowania energii:

$$2 \omega_1 = \omega_3 \quad (6)$$

będzie spełniona zasada zachowania pędu:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_3 \quad (7)$$

gdzie k_1, k_3 – wektory falowe fali padającej i harmonicznej, równe:

$$k_i = n_i \omega / c \quad (8)$$

gdzie n_i – współczynniki załamania, $i=1,2,3$.

Z połączenie równań (6 +7) wynika, że dopasowanie fazowe zachodzi wtedy, gdy fale rozchodzą się w kierunku dla którego współczynniki załamania fali podstawowej i fali drugiej harmonicznej są równe:

$$n(\omega) = n(2\omega) \quad (9)$$

Dopasowanie fazowe uzyskuje się poprzez dobór kąta pomiędzy osią optyczną kryształu a kierunkiem propagacji wiązki pierwotnej. W kryształach dwuosiowych optycznie określenie tego kąta jest zagadnieniem dość skomplikowanym, wymagającym obliczeń numerycznych [12],[30], [32].

Efektywność konwersji zależy nie tylko od dopasowania fazowego $\Delta k = k_3 - k_1$, ale też od gęstości mocy wejściowej P , długości kryształu L i współczynnika nieliniowości d_{eff} . Uwzględniając powyższe czynniki można efektywność konwersji η opisać zależnością [31]:

$$\eta \propto PL^2 d_{\text{eff}}^2 \left(\frac{\sin(\Delta KL)}{\Delta KL} \right)^2 \quad (10)$$

Efektywność konwersji η jest maksymalna, gdy $\Delta K = 0$ i gwałtownie maleje przy minimalnym odchyleniu od zera. Współczynnik d_{eff} charakterystyczny dla danego materiału, jest funkcją kąta padania wiązki. Efektywność konwersji można podwyższyć zwiększając długość kryształu, oraz gęstość mocy. Jednak gęstość ta nie może przekroczyć wartości progu zniszczenia, specyficznego dla danego materiału.

Stosowane aktualnie układy do powielana częstotliwości składają się z aktywnego materiału laserowego, generującego wiązkę podstawową światła spójnego o określonej częstotliwości i materiału nieliniowego powielającego częstotliwość wiązki podstawowej. Rozwiązanie to wymaga jednak budowy układu składającego się z dwóch ośrodków laserowych, często o różnych właściwościach termicznych i połączenia ich w jeden układ.

Znacznie efektywniejsze byłoby wytworzenie materiału, który jednocześnie posiadałby własności laserowe i przetwarzania częstotliwości. Wykorzystanie jako pompy promieniowania spójnego diod półprzewodnikowych InGaAs/GaAs (zakres emisji 840-970 nm) lub AlGaAs/GaAs (pasmo emisyjne 800 nm) pozwoliłoby na uzyskanie odpowiedniej gęstości mocy dla generacji wyższych harmonicznych oraz na

odpowiednie dopasowanie zakresu promieniowania do pasm absorpcji materiału nieliniowego. Okazało się, że wiele materiałów nieliniowych optycznie po domieszkowaniu jonami ziem rzadkich uzyskuje zdolność samopowieliania częstotliwości generowanego promieniowania (ang. SFD – self-frequency doubling). Pierwszym badanym materiałem był niobian litu domieszkowany neodymem z małym dodatkiem magnezu $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}:\text{Nd}$ [33]. Ma on jednak niską wydajność konwersji, wysoki próg wzbudzenia akcji laserowej i jest niestabilny termicznie. Aktualnie za najlepszy materiał do zastosowań SFD, ze względu na wysoką wartość współczynnika nieliniowości i wysoki próg zniszczenia, uważany jest boran glinowo-ityrowo-neodymowy $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_3$ [33]. Związek ten uzyskuje się z wysokotemperaturowych roztworów stopionych soli (ang. Flux method). Metoda ta nie pozwala na otrzymanie monokryształów o dostatecznych, wymaganych w praktycznych zastosowaniach, rozmiarach.

Kryształ GdCOB jest bardzo perspektywicznym materiałem dla tego typu zastosowań, gdyż łączy w sobie zalety dobrych parametrów powieliania częstotliwości i możliwość otrzymywania metodą Czochralskiego.

2.4. Własności fizykochemiczne $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

2.4.1. Własności optyczne

2.4.1.1. Absorpcja i transmisja światła w zakresie UV -NIR

Szerokie pasmo optycznej transmisji oraz brak absorpcji w obszarze emisji światła laserowego, są jednym z podstawowych warunków zastosowania materiału nieliniowego w technice laserowej. Kryształy GdCOB spełniają powyższe wymagania, gdyż ich pasmo transmisji rozciąga się od 300 nm do 2600 nm [2]. Porównanie szerokości pasma transmisji różnych kryształów nieliniowych ilustruje tabela 3.

Tabela 3. Szerokość pasma transmisji dla przykładowych kryształów nieliniowych.

Rodzaj kryształu	Pasmo transmisji
GdCOB	0,30-2,6 μm
YCOB	0,22 –2,6 μm
BBO (BaB_2O_4)	0,18-1,5 μm
YAB(YAl_3BO_3) ₄	0,16-1,6 μm
KDP (KH_2PO_4)	0,18-1,5 μm

Pasmo transmisji GdCOB w ultrafioletowej części widma jest przesunięte w kierunku dłuższych fal z powodu absorpcji przez jony gadolinu, natomiast krawędź absorpcji w obszarze bliskiej podczerwieni znajduje się znacznie dalej. Zastąpienie jonów Gd^{3+} jonami Y^{3+} , które nie posiadają linii absorpcyjnych w obszarze UV [10] poszerza pasmo transmisji w kierunku krótszych fal.

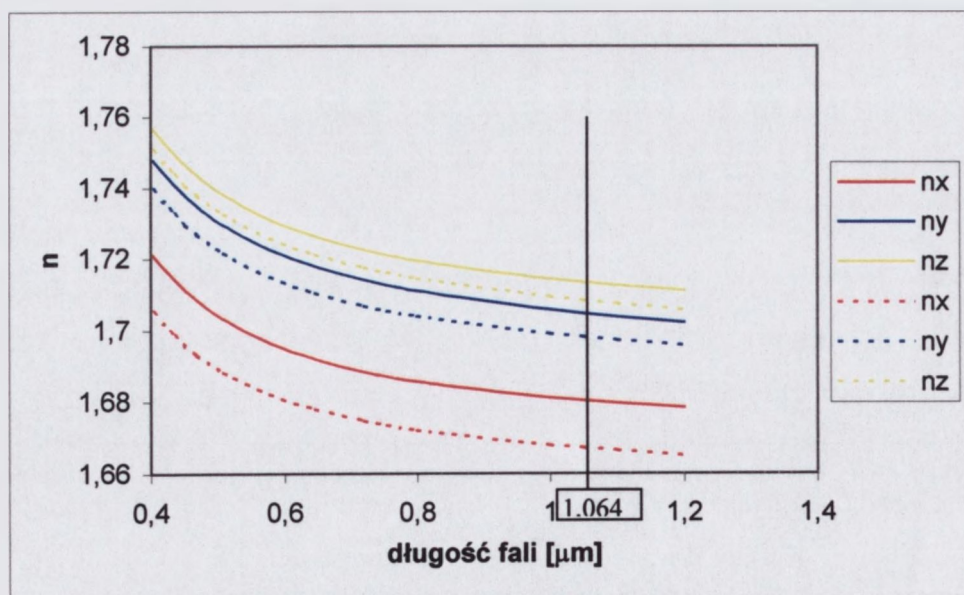
2.4.1.2. Współczynniki załamania

Współczynniki załamania można opisać równaniem Sellmeiera [12],[13]:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (11)$$

gdzie: λ - długość fali; A, B, C, D – parametry dopasowania.

Pomiary dyspersji współczynników załamania [12] pozwoliły na obliczenie współczynników liczbowych w równaniu Sellmeiera, poprzez dopasowanie krzywej opisanej równaniem nr (11) do wyników eksperymentu. Na rysunku 5 pokazano wyliczoną z równania Sellmeiera zależność współczynnika załamania od długości fali dla kryształów GdCOB i YCOB.



Rys.5. Krzywe dyspersji współczynnika załamania wyliczone z równania Sellmeiera.

Linia ciągła - GdCOB, linia przerywana - YCOB

(Wartości współczynników dopasowania A, B, C, D dla GdCOB wg [12], dla YCOB wg [34])

Z wykresu widać, że dwójłomność, zdefiniowana jako $n_z - n_x$ [28], dla kryształu YCOB jest większa niż dla GdCOB. Dla długości fali $\lambda = 1064$ nm wynosi ona $\Delta n = 0.033$ dla GdCOB i $\Delta n = 0.041$ dla YCOB. Oznacza to, że kryształ YCOB charakteryzuje się korzystniejszymi parametrami dla dopasowania fazowego w generacji drugiej harmonicznej.

Znając współczynnik załamania dla materiału można wyliczyć kąt V_z pomiędzy kierunkiem osi optycznych a osią Z. Obie osie optyczne leżą w płaszczyźnie ZX. Kąt ten jest dany wyrażeniem [12]:

$$V_z = \arcsin \left[\frac{n_z}{n_y} \left(\frac{n_y^2 - n_x^2}{n_y^2 - n_x^2} \right)^{1/2} \right] \quad (12)$$

Dla długości fali 1064 nm kąt $2V_z$ pomiędzy osiami optycznymi wynosi $122,48^\circ$. Czyli dwusieczna kąta ostrego jest zgodna z n_x , które jest minimalną wartością n . W związku z tym kryształ GdCOB jest ujemnym kryształem dwuosiowym, czyli istnieje kierunek rozchodzenia się światła, dla którego współczynniki załamania wiązki padającej zwyczajnej i wiązki nadzwyczajnej drugiej harmonicznej są sobie równe.

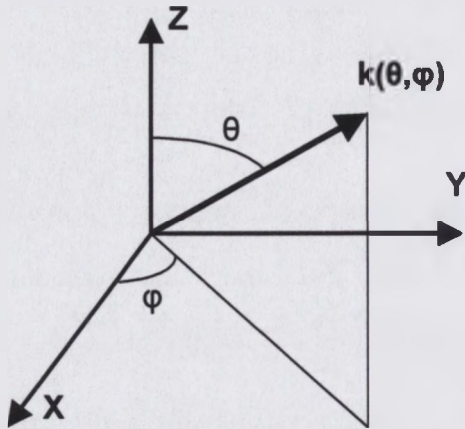
Termiczny współczynnik optyczny opisuje zmianę dwójłomności optycznej w funkcji temperatury. Mała wartość dn/dT opisuje stabilność termiczną kryształu. Dla GdCOB wynosi ona $2,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ i jest o rząd wielkości mniejsza niż w kryształ BBO [15].

2.4.1.3. Własności nieliniowe

2.4.1.3.a Warunki generacji drugiej harmonicznej

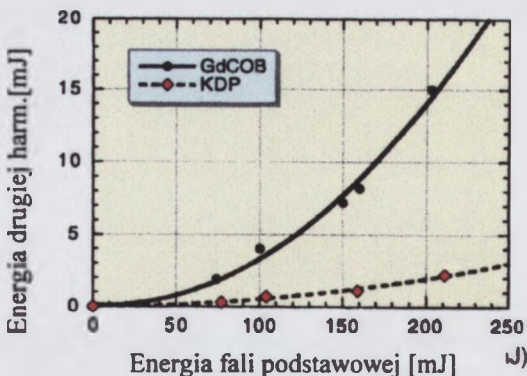
Znajomość współczynników załamania pozwala na wyliczenie optymalnych kątów dopasowania fazowego dla generacji drugiej harmonicznej. Dopasowanie to jest ściśle określoną funkcją kątów (θ , φ), pod jakimi pada fala na kryształ, zaś kąty te są zależne od współczynników załamania n_x , n_y , n_z . Orientacja (θ , φ) względem układu X,Y,Z pokazana jest na rysunku 6.

Z teoretycznych obliczeń wynika, że istnieje wiele orientacji kryształów GdCOB i YCOB dla których możliwa jest generacja drugiej harmonicznej przy pobudzaniu promieniowaniem lasera Nd:YAG o długości fali $\lambda = 1064$ nm [12,35]. W przypadku gdy fala padająca na kryształ GdCOB znajduje się w płaszczyźnie ZX ($\theta = 19,7^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) to efektywność generacji drugiej harmonicznej o długości fali 531 nm przekracza 50% [12].



Rys. 6. Kąty θ , φ określające kierunek k fali padającej na kryształ. (X, Y, Z – osie układu kryształofizycznego).

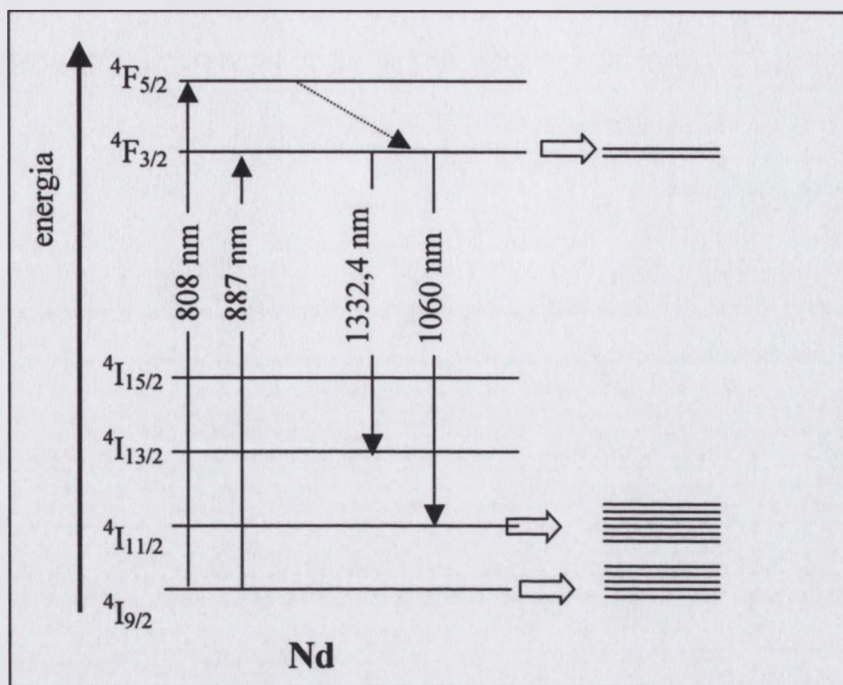
Wyższą efektywność generacji można uzyskać gdy kąty (θ , φ) różnią się od 0° lub 90° , tzn. gdy kierunek fali podstawowej nie leży w żadnej z głównych płaszczyzn (X, Y), (X, Z) i (Y, Z). W przypadku GdCOB, maksymalną moc zielonego światła równą 2,81W warunkach pracy ciągłej przy pobudzaniu laserem Nd:YVO₄, uzyskano dla kątów $(\theta, \varphi) = (67^\circ, 133^\circ)$ [79], natomiast maksymalna moc w przypadku YCOB wynosiła 2,35 W [38]



Rys. 7. Energia wyjścia drugiej harmonicznej w funkcji energii wzbudzenia dla kryształów GdCOB i KDP [6]. Oba kryształy wzbudzone światłem lasera Nd:YAG.

2.4.1.3.b Samopodwajanie częstotliwości

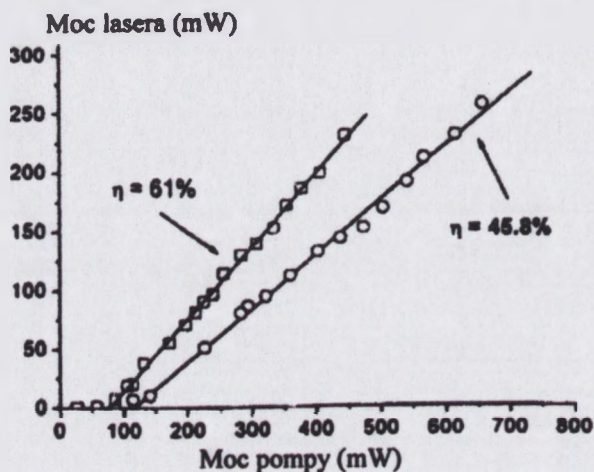
Laser o własnościach samopodwajania częstotliwości (ang. Self Frequency Doubling) na bazie GdCOB: Nd po raz pierwszy został opisany w 1997r [23]. Schematyczny diagram przejść i rozszczepienia poziomów Starkowskich dla GdCOB:Nd³⁺ pokazano na rysunku 8. [13].



Rys. 8. Schemat przejść energetycznych dla jonów Nd^{3+} w matrycy GdCOB

Oba multiplety 4I_J oraz 4F_J są scharakteryzowane przez wartość liczby spinowej elektronów walencyjnych $S = 3/2$. Dlatego też wartość J równa $L+S$, $L+S-1$, ..., $L-S$ przyjmuje wartości ułamkowe i każdy poziom multipletu w polu krystalicznym rozszczepia się na $(2J + 1)/2$ składowych Starkowskich. W związku z tym poziom $^4I_{11/2}$ rozszczepia się na 6 podpoziomów, natomiast stan wzbudzony $^4F_{3/2}$ na dwa podpoziomy. Z pomiarów absorpcyjnych wynika, że do pompowania można użyć diody o długości fali 808 nm, gdyż pasmo przejścia z poziomu podstawowego $^4I_{9/2}$ na $^4F_{5/2}$ jest szerokie (ponad 30 nm) i ma duży przekrój czynny na absorpcję. Zawarty jest on pomiędzy $2,3 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ a $1,56 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ [38] w zależności od kierunku światła. Można również do pompowania wykorzystać przejście bezpośrednio z poziomu $^4I_{9/2}$ na poziom $^4F_{3/2}$ o długości fali 887 nm [39]. Z czterech luminescencyjnych przejść ze wzbudzonego poziomu $^4F_{3/2}$ najbardziej prawdopodobne jest spontaniczne przejście na poziom $^4I_{11/2}$ z emisją fali o długości 1060 nm. Czas życia spontanicznej luminescencji jest rzędu kilkudziesięciu μs i zależy od koncentracji Nd [26]. Ze wzrostem koncentracji czas życia maleje. W miarę wzrostu zawartości Nd w matrycy maleje odległość pomiędzy jonami domieszki, co prowadzi do samowygaszania stężeniowego w wyniku transferu energii w układzie aktywnych jonów Nd^{3+} .

Sprawność emisji zależy od długości fali pompującej. Dla długości fali promieniowania pompy 811 nm sprawność emisji wynosi ok 46%, podczas gdy dla fali o długości 877nm wzrasta do 60% (rys. 9.)



Rys. 9. Sprawność emisji wiązki laserowej $\lambda = 1060 \text{ nm}$ dla GdCOB:Nd^{3+} przy pobudzaniu promieniowaniem $\lambda = 811 \text{ nm}$ (kółka) i 877 nm (kwadraty) [39].

Emitowane w wyniku przejść fotony o długości fali 1060 nm, przechodząc przez kryształ nieliniowy, generują falę o podwojonej częstotliwości i w efekcie otrzymuje się zieloną barwę świecenia. Z publikowanych danych wynika, że najwyższa rejestrowana moc zielonego światła dla drugiej harmonicznej w kryształach GdCOB:Nd wynosi 225 mW przy mocy zaabsorbowanej 1.56 W [40]. Jeszcze wyższą wartość mocy uzyskano w przypadku kryształu YCOB domieszkowanego 5%at. Nd. Pompowanie diodami o mocy całkowitej równej 3,8 W daje generację zielonego światła o mocy 245 mW [34].

Sumowanie wiązki pompy lasera szafirowego $:\text{Ti}$ o długości fali 829,6 nm z wiązką o długości fali 1060 nm, generowaną w kryształach GdCOB domieszkowanym 7%at. Nd, daje niebieskie światło o długości fali $\lambda = 465 \text{ nm}$ [41]. Otrzymana moc wiązki 1 mW, przy mocy pompy 490 mW.

Dodatek atomów Cr do osnowy GdCOB:Nd obniża energię progową akcji laserowej i podwyższa efektywność konwersji energii [44]. Jony chromu absorbują krótkofalowe światło pompy ksenonowej i natychmiast przekazują zaabsorbowaną energię wzbudzonym jonom Nd^{3+} .

Akcję laserową uzyskano również w kryształach GdCOB [14] i YCOB domieszkowanych jonami Yb^{3+} [45]

2.4.2. Własności termiczne GdCOB

2.4.2.1. Przewodnictwo cieplne

Przewodnictwo cieplne kryształu GdCOB w temperaturze pokojowej jest silnie anizotropowe. Wartości współczynników przewodnictwa cieplnego podane poniżej zostały zmierzone wzdłuż osi krystalofizycznych X, Y, Z [15]:

$$K_x = 2,539 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \quad K_y = 1,32 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \quad K_z = 2,401 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Średnia wartość K wynosi ok. $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

Badania w zakresie temperatur 15°C do 270°C wykazały bardzo nieznaczną zależność przewodnictwa od temperatury.

Przewodnictwo cieplne kryształu ma duże znaczenie zarówno w procesie monokryształizacji metodą Czochralskiego, jak również w technice laserowej.

Termodynamiczna równowaga w procesie wyciągania kryształu uwarunkowana jest szybkością odprowadzania ciepła z frontu krystalizacji. Materiały o wyższym przewodnictwie zapewniają lepszą wymianę ciepła i w związku z tym większą stabilność wzrostu [46]. Jak widać z podanych wartości przewodnictwa GdCOB, dla kierunku $\langle 010 \rangle$ współczynnik ma najmniejszą wartość, natomiast w płaszczyźnie (010) wartości współczynników są zbliżone. Pozwala to przypuszczać, że w przypadku wzrostu w kierunku $\langle 010 \rangle$ ciepło w kierunku bocznych ścian kryształu powinno być odprowadzane izotropowo, co zapobiega powstawaniu spirali w czasie wzrostu.

Natomiast niskie przewodnictwo może być przyczyną dużych lokalnych gradientów temperatury w czasie akcji laserowej. Nierównomierny rozkład temperatury w objętości kryształu zmienia współczynniki załamania co wpływa na kąty dopasowania fazowego w generacji wyższych harmonicznnych.

2.4.2.2. Współczynnik rozszerzalności termicznej

Rozszerzalność termiczna kryształu GdCOB jest anizotropowa i zależy od kierunku osi krystalograficznej (tabela nr 4.). Wartość współczynnika rozszerzalności

<http://rcin.org.pl>

w kierunku osi *c* jest znacznie większa niż w pozostałych dwóch kierunkach. Anizotropia współczynnika rozszerzalności ma istotne znaczenie w procesie wzrostu, gdyż wpływa na naprężenia wewnętrzne. Dlatego bardzo istotnym jest dobranie takich warunków monokryształizacji oraz studzenia otrzymanego monokryształu, które zminimalizują powstające naprężenia. Również w trakcie akcji laserowej, nagrzewanie kryształu przez wiązkę może stać się przyczyną powstawania naprężeń, wywołanych anizotropową rozszerzalnością termiczną.

Tabela 4. Wartości współczynników rozszerzalności termicznej GdCOB dla kierunków osi krystalograficznych *a*, *b*, *c*.

Współczynnik rozszerzalności	$t < 860^{\circ}\text{C}$	$t > 860^{\circ}\text{C}$
α_a [1/K]	$11,1 \times 10^{-6}$	$17,0 \times 10^{-6}$
α_b [1/K]	$8,3 \times 10^{-6}$	$13,3 \times 10^{-6}$
α_c [1/K]	$14,7 \times 10^{-6}$	$21,0 \times 10^{-6}$

Współczynnik rozszerzalności termicznej α zmierzono dwoma metodami: poprzez pomiar zależności stałych sieci od temperatury oraz metodą dylatometryczną [15].

W temperaturze powyżej 860°C zaobserwowano wzrost wartości współczynników. Przyczyną tego może być przemiana fazowa drugiego rodzaju. Potwierdzeniem istnienia takiej przemiany byłaby nieciągłość ciepła właściwego w temperaturze ok. 900°C .

2.4.2.3. Ciepło właściwe

Ciepło właściwe jest również istotnym parametrem wpływającym na rozkład temperatury w objętości kryształu. Im wyższe ciepło właściwe tym mniejszy gradient temperatury wywoła przechodząca przez kryształ wiązka laserowa. Efektem tego jest wyższy próg zniszczenia. Ciepło właściwe GdCOB określono przy pomocy kalorymetrii różnicowej w zakresie temperatur 20°C do 800°C [15]. Wartości ciepła właściwego c_p wynoszą:

600 J/kgK (20°C)

760 J/kgK (300°C)

850 J/kgK (800°C)

Brak danych dotyczących wartości ciepła właściwego powyżej 800°C nie pozwala na jednoznaczne stwierdzenie czy w kryształach istnieje przejście fazowe drugiego rodzaju. Problem ten został rozwiązany w ramach prezentowanej pracy.

2.4.3. Porównawcze zestawienie własności GdCOB w odniesieniu do obecnie stosowanych kryształów w technice laserowej.

W tabeli 5 zestawiono podstawowe własności kryształów tlenoboranów (GdCOB, YCOB) ze standardowo stosowanym w technice laserowej kryształem (YAG) oraz z wybranymi materiałami nieliniowymi (KDP, NYAB, BBO). Najlepsze własności nieliniowe wykazuje kryształ NYAB. Jednak jego podstawową wadą jest niekongruentne topienie, co powoduje że otrzymywane metodą topnikową monokryształy mają rozmiary rzędu kilku milimetrów i nie nadają się do praktycznych zastosowań.

Porównanie własności tlenoboranów wskazuje na lepsze parametry nieliniowe kryształu iterbowego. Jednak otrzymanie monokryształów YCOB o jakości optycznej jest trudniejsze niż GdCOB. Wiąże się to prawdopodobnie z względnie dużą różnicą promieni jonowych Ca^{2+} i Y^{3+} . Pomimo tego, że kryształ rośnie ze składu stechiometrycznego, to roztop jest dwufazowy [42]. Stabilność struktury LnCOB jest największa, gdy promienie jonowe lantanowca i wapnia są zbliżone [16], a warunek ten spełnia kryształ $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$.

Tab.5. Własności kryształów GdCOB[6, 15, 22, 40], YCOB[6, 17, 34, 43], YAG[33], KDP[6, 33, 43], YAB [33, 47, 48], BBO [93]

Parametry	GdCOB	YCOB	YAG(Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	KDP(KH ₂ PO ₄)	YAB(YAl ₃ BO ₃) ₄	BBO (BaB ₂ O ₄)
struktura	jednoskośna	jednoskośna	kubiczna	tetragonalna	trygonalna	Trygonalna
Temperatura topnienia	1480°C	1510°C	1970°C		1290°C	1095°C
Metoda otrzymywania	Czochralski	Czochralski	Czochralski	z roztworu	HTS, topnik	Czochralski
Gęstość [g/cm ³]	3,7	3,31	4,5		3,72	3,85
Współczynnik rozszerzalności dla temp < 900°C [K ⁻¹]	$\alpha_a = 10,5 \times 10^{-6}$ $\alpha_b = 8,3 \times 10^{-6}$ $\alpha_c = 14,7 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-6}$ $8,2 \times 10^{-6}$ $12,8 \times 10^{-6}$	$7,8 \times 10^{-6}$ <111>		$\alpha_a = 1,4 \times 10^{-6}$ $\alpha_c = 8,1 \times 10^{-6}$	$\alpha_a = 4 \times 10^{-6}$ $\alpha_c = 36 \times 10^{-6}$
Twardość [Mohs]	6,5	6,5	8,25 - 8,5	2,5	7,5	4
Chemiczna stabilność	stabilny	stabilny	stabilny	higroskopijny	stabilny	
Przewodnictwo termiczne [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	$K_x = 2,54$ $K_y = 1,32$ $K_z = 2,40$	$K_a = 2,6$ $K_b = 2,33$ $K_c = 3,01$	14,0 (w 20°C)	$K_{ } = 1,21$ $K_{\perp} = 1,34$	3,0-4,0	$K_{ } = 1,6$ $K_{\perp} = 1,2$
Dwojmość Δn dla długości fali 1064 nm	0,033	0,041		0,042		0,113
Krawędź transmisji UV	200 nm	200 nm	240 nm	174 nm	160 nm	190 nm
Współcz. nieliniowy dla 1060 μm	1,3 pm/V	1,1 pm/V		0,38 pm/V	1,4 pm/V	5,8 x d ₃₆ (KDP)
Moc wyjściowa samopodw.częstotliw.	225 mW	245 mW			450 mW	
Próg zniszczenia [GW/cm ²]	>1	1	1	>5	0,5	10 (dla 1064 nm)
Parametry optyczne są podane dla kryształów domieszkowanych jonami Nd						

3. CEL I TEZY PRACY

Celem pracy była ocena niejednorodności strukturalnej monokryształu GdCOB oraz określenie warunków krystalizacji metodą Czochralskiego, zapewniających możliwie najwyższą jego jakość.

Podmiotem prezentowanych badań jest czysty monokryształ GdCOB i domieszkowany jonami europu i neodymu. Jon Nd^{3+} jest podstawowym aktywatorem generacji akcji laserowej, jon Eu^{3+} pełni funkcję testera umożliwiającego ocenę uporządkowania jonów Gd (Nd, Eu) i Ca w strukturze oraz określenie pozycji obsadzeń węzłów matrycy przez jony lantanowców.

Niniejsza rozprawa jest rozszerzeniem dotychczasowej wiedzy o właściwościach GdCOB i weryfikacją danych literaturowych dotyczących m.in. uporządkowania atomów ziem rzadkich w matrycy, termicznej stabilności sieci i rozkładu zdefektowania w objętości kryształu.

Wstępnie przeprowadzone przez nas badania wykazały, obecność rdzenia w obszarze centralnym w kryształach GdCOB, niezależnie od domieszkowania (kryształy niedomieszkowane, domieszkowane Nd, lub Yb, albo Eu). Rdzeń ten, oś którego jest równoległa do kierunku wyciągania kryształu, jest niewidoczny w świetle rozproszonym, a ujawnia się dopiero w świetle spolaryzowanym i w topografii rentgenowskiej. Ten sam efekt zaobserwowaliśmy w przypadku kryształu otrzymanego przez inny zespół badaczy w IKZ - Berlin, który w celach porównawczych poddano analizie. Uzyskane wyniki sugerują że obecność rdzenia w kryształach GdCOB może być ich cechą charakterystyczną. Fakt ten stał się inspiracją do przeprowadzenia szczegółowych badań dotyczących natury rdzenia. Do chwili obecnej nie ma na ten temat żadnych danych w źródłach literaturowych.

W ramach prezentowanej rozprawy podjęto więc próbę odpowiedzi na niżej postawione pytania, które stanowią podstawowe tezy pracy:

- na czym polega natura rdzenia;
- czy obecność rdzenia w kryształach zależy od preparatyki wsadu i parametrów krystalizacji;
- jaki jest rozkład defektów w obszarze rdzenia i poza rdzeniem i od czego on zależy;
- czy obecność rdzenia zmienia własności optyczne kryształu;

- o jaki wpływ na nieuporządkowanie sieci GdCOB mają warunki procesu technologicznego;
- o czy na podstawie danych literaturowych o nieliniowej zmianie współczynnika rozszerzalności temperaturowej można przypuszczać że wiąże się ona z przemianą fazową drugiego rodzaju.

W celu znalezienia odpowiedzi na wyżej postawione pytania porównywano własności kryształów otrzymanych ze wsadu przygotowywanego z wykorzystaniem standardowej metody syntezy w fazie stałej i nowatorskiej w tej dziedzinie metody zol-żel, a procesy monokryształizacji prowadzono zarówno metodą Czochralskiego jak i metodą mikrowyciągania. Do realizacji powyższych zadań wykorzystano następujące metody analityczno-badawcze: termiczną analizę różnicową (DTA), dyfrakcję rentgenowską, projekcyjną topografię rentgenowską, spektroskopię atomową ze wzbudzeniem plazmowym (ICP), spektroskopię fotoelektronów (XPS), mikrorentgenografię (EDS), trawienie chemiczne, spektroskopię optyczną, radioluminescencję, spektroskopię Ramana, spektropolarymetrię, generację drugiej harmonicznej (SHG).

W niniejszej rozprawie zaprezentowano wyniki tego obszernego zakresu badań i ich analizę.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Synteza materiału wsadowego

Materiał wsadowy do monokryształizacji GdCOB przygotowywano wykorzystując dwie metody preparatyki. Jedną z nich była konwencjonalnie stosowana synteza w fazie stałej, polegająca na dyfuzji składników w mieszaninie proszkowej, która zachodzi w temperaturze bliskiej temperaturze topnienia tlenoboranu [2,49,50]. Drugą była metoda zol-żel. Zaletą techniki zol-żel jest to, że synteza zachodzi w roztworze i obróbka termiczna przebiega w temperaturach znacznie niższych od temperatury topnienia, a w wyniku uzyskuje się jednorodny i jednofazowy nanoproszek.

4.1.1. Synteza w fazie stałej

4.1.1.1. Przygotowanie materiału wsadowego

W celu uzyskania założonej stechiometrii materiału wsadowego i roztopu, konieczne jest odpowiednie przygotowanie wyjściowych odczynników chemicznych.

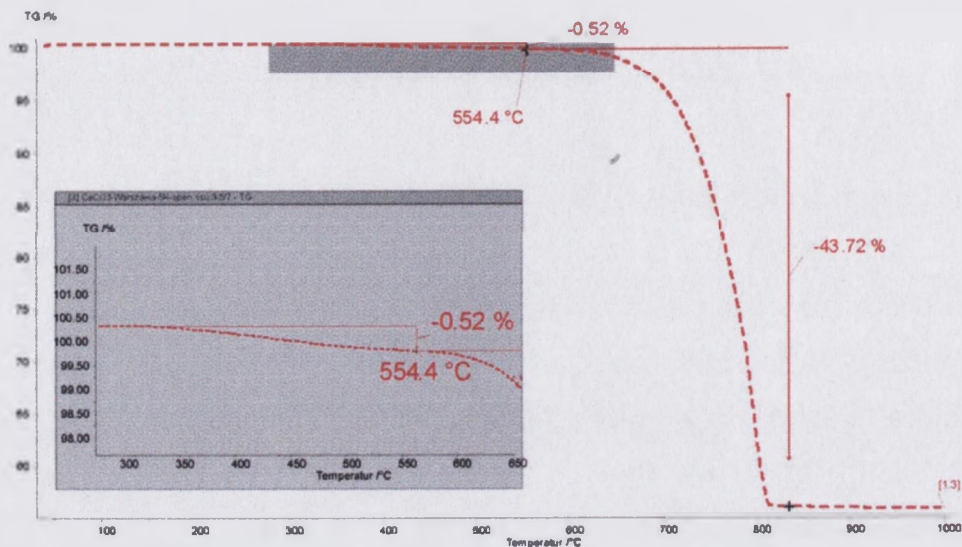
Stosowane substancje wyjściowe materiału wsadowego:

- tlenek gadolinu - Gd_2O_3 prod. „AuerRemy” o czystości co najmniej 4N, wstępnie wygrzewany w temperaturze $600^{\circ}C$, w celu usunięcia resztek wody i zaabsorbowanych gazów.
- tlenek boru - B_2O_3 o czystości 5N.

Dostępny na rynku tlenek boru zawiera znaczne ilości wody krystalizacyjnej, a czysty B_2O_3 uzyskuje się dopiero w procesie stapiania. Dlatego tlenek boru o dużej czystości i zawartości wody < 70 ppm, otrzymywano we własnym zakresie w laboratorium ITME [51].

- węgiel wapnia - $CaCO_3$ o czystości co najmniej 4N.

Krzywa termogravimetryczna TG dla $CaCO_3$ w zakresie temperatur od $20^{\circ}C$ do $1000^{\circ}C$ przedstawiona jest na rysunku 10. Badanie wykonano w Instytucie Wzrostu Kryształów w Berlinie na urządzeniu „NETZSCH STA 449C „Jupiter” w tyglu z Al_2O_3 w atmosferze argonu.



Rys. 10. Krzywa TG CaCO_3 (stosowanego w niniejszej pracy).
Szybkość grzania 3K/min.

Na wykresie widoczne są dwa obszary zmiany masy: jeden w zakresie temperatur 350 – 550⁰C (na rysunku - obszar zaznaczony kolorem niebieskim), drugi w zakresie 600 – 850⁰C. Pierwszy obszar jest charakterystyczny dla rozkładu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [52], drugi dla rozkładu CaCO_3 . Ubytek masy powstały w wyniku rozkładu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wyniósł 0,52%, natomiast całkowity ubytek masy 43,72%. Wyliczona na podstawie danych termogramu, zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w badanej próbce węgla wapnia wynosiła 1,97%. W celu uzyskania materiału wsadowego o żądanej stechiometrii konieczna jest informacja o zawartości wodorotlenku w węglanie, w przeciwnym wypadku skład końcowego produktu może odbiegać od założonego. Badania TG pozwalają więc na określenie odpowiedniej ilości naważki węgla.

Wstępne odgazowanie węgla wapnia i rozkład $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zgodnie z analizą TG należy prowadzić w temperaturze nie niższej niż 550⁰C. W naszym przypadku przyjęto temperaturę 570⁰C, a czas wygrzewania 3 godzin.

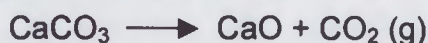
Wykonanie termogramów każdej partii węgla wapnia jest więc niezbędną operacją w celu zminimalizowania błędu w stechiometrii końcowego produktu.

4.1.1.2. Synteza składników GdCOB

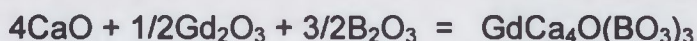
Ustalenie proporcji poszczególnych składników syntetyzowanego związku określone jest dwoma głównymi czynnikami: składem przy którym materiał wsadowy topi się kongruentnie oraz parowaniem wyjściowych składników. Prędkość parowania uwarunkowana jest prężnością par w temperaturze krystalizacji. W przypadku składników o wysokiej prężności par, ich zawartość w roztopie może ulegać obniżeniu wskutek odparowania w trakcie procesu krystalizacji. W omawianej mieszance najwyższą prężnością par charakteryzuje się B₂O₃.

W pracy [16] przeanalizowano wpływ zawartości tlenku boru w przygotowywanym materiale wsadowym na stechiometrię i właściwości monokryształu GdCOB. Autorzy cytowanej pracy nie zarejestrowali pogorszenia jakości monokryształu w przypadku gdy odstępstwa od stechiometrii nie przekraczały 2%, fakt ten potwierdziły także wyniki niniejszej pracy, o czym będzie mowa w rozdziale 4.3.1. W związku z powyższym w naszych doświadczeniach nie wprowadzono korekty uwzględniającej efekt parowania B₂O₃.

Synteza związku w fazie stałej przebiega dwuetapowo. W pierwszym następuje rozkład węglanu wapnia w temperaturze ok. 850°C :



W drugim etapie zachodzi właściwa reakcja syntezy w fazie stałej:

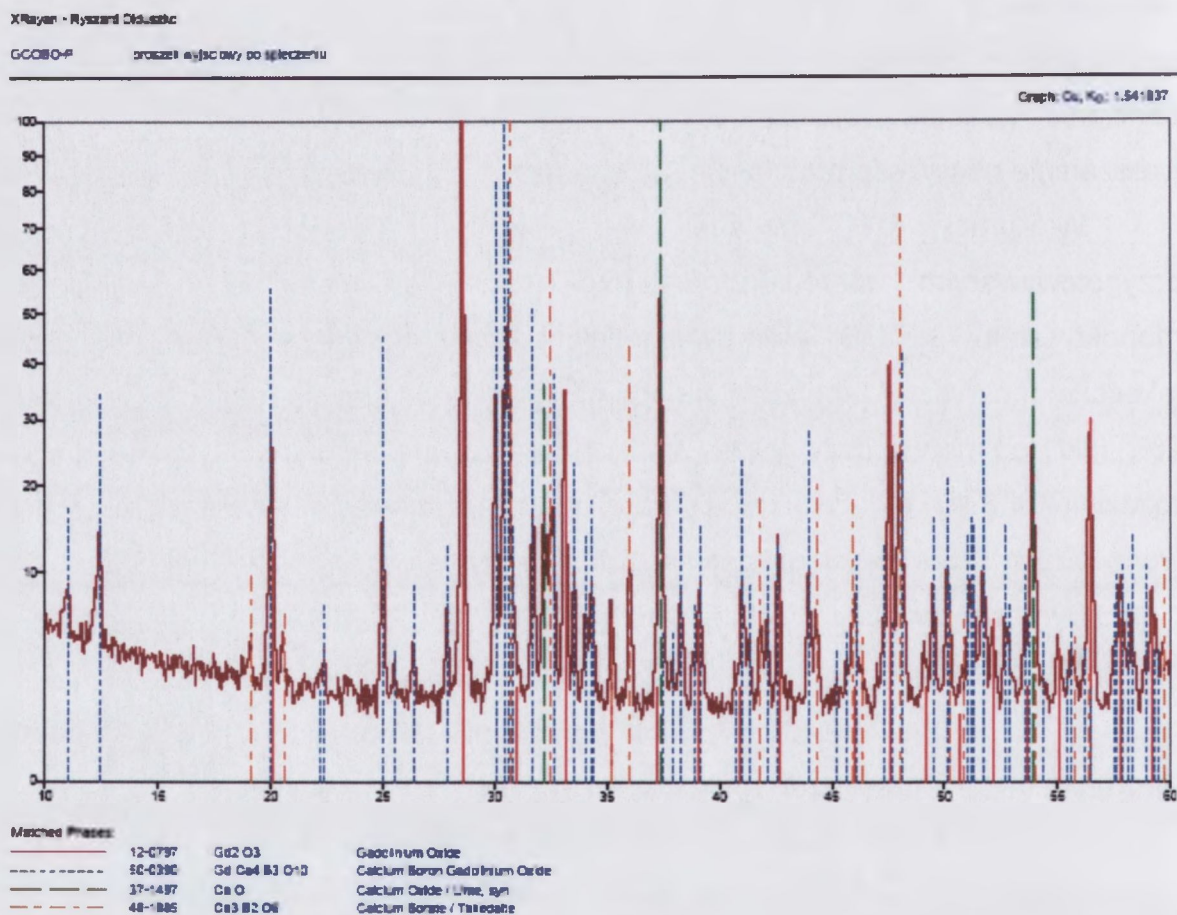


Proces uzyskiwania właściwego materiału wyjściowego do krystalizacji metodą Czochralskiego składał się z następujących operacji technologicznych:

- stechiometryczną mieszankę składników wstępnie homogenizowano przez kilka godzin w mieszalniku mechanicznym.
- rozkład węglanu wapnia prowadzono w temperaturze 950°C przez 12 godzin.
- po rozdrobieniu otrzymanego spieku w młódku, powtórnie go homogenizowano w mieszadle obrotowym.
- w celu zminimalizowania odległości pomiędzy ziarnami produktu proszkowego (co zapewnia wyższą efektywność procesu dyfuzji) wykonywano wypraski pod ciśnieniem 1000 atm. w prasie izostatycznej.
- właściwą syntezę prowadzono w temperaturze 1200°C przez 20 do 30 godzin.

Wszystkie procesy termiczne przebiegały w atmosferze powietrza.

Ocenę jednorodności fazowej otrzymanego, według wyżej opisanego schematu, materiału wsadowego prowadzono wykorzystując metodę Rietvelda na rentgenowskim dyfraktometrze proszkowym „Siemens D 500” z detektorem półprzewodnikowym Si [Li], z lampą CuK α o średniej długości fali promieniowania $\lambda_G = 1,5418\text{\AA}$.



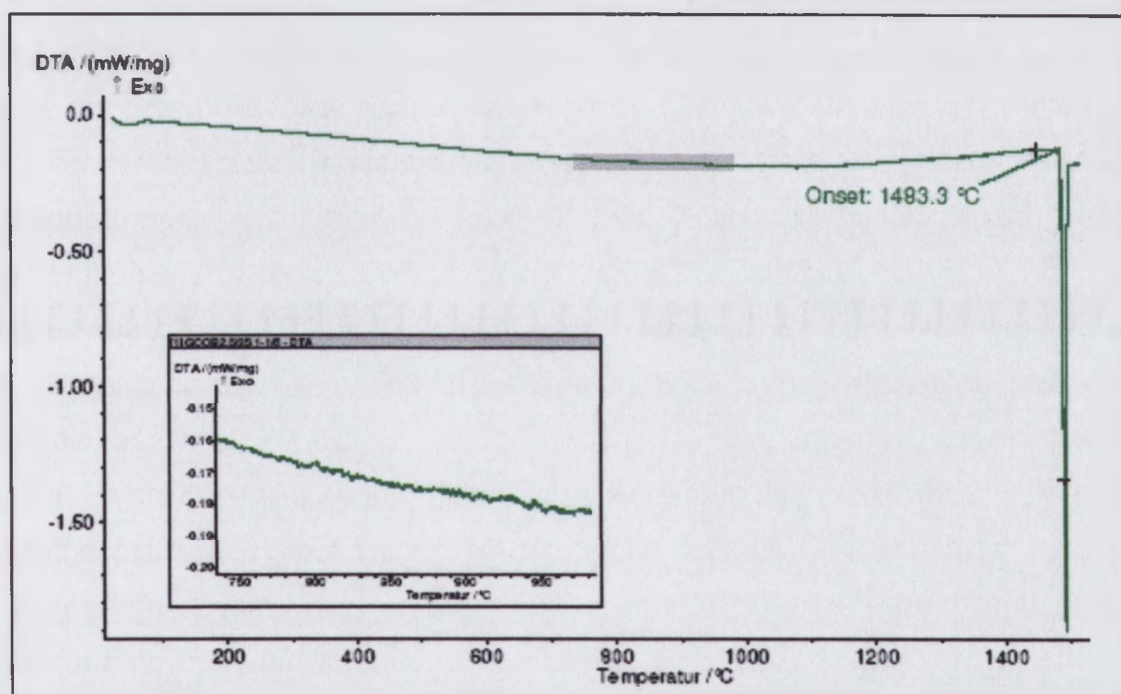
Rys. 11. Porównanie rentgenogramu wzorca GdCOB nr 50-0390 z praktycznie uzyskanym.

Przykładowy rentgenogram pokazano na rysunku 11. Otrzymany proszek zawiera głównie fazę GdCOB, istnieją jednak refleksy dyfrakcyjne świadczące o obecności w próbce trzech innych związków: CaO, Gd₂O₃ oraz Ca₃B₂O₆. Rentgenogram nie wykazał natomiast refleksów pochodzących od CaCO₃, co potwierdziło prawidłowy przebieg przeprowadzonych operacji wstępnej syntezy.

W warunkach prowadzonych doświadczeń synteza w fazie stałej nie zapewnia uzyskania jednofazowego produktu, zgodnie z wynikami analizy rentgenograficznej.

Nie stwierdzono wpływu czasu trwania syntezy w badanym zakresie (20 – 30 godz.) w temperaturze 1200°C na skład fazowy spieku.

Istotnym było sprawdzenie czy niejednorodność fazowa otrzymanego materiału wsadowego GdCOB wpływa na stabilność strukturalną związku. Wykonano więc badania DTA w zakresie temperatury do 1550°C. Krzywą termograwimetryczną GdCOB przedstawiono na rysunku 12. Stwierdzono tylko jeden odwracalny endotermiczny pik w temperaturze 1493°C. Jest to pik związany z topnieniem badanego związku.



Rys. 12. Krzywa DTA dla syntezowanego związku GdCOB. Szybkość grzania – 30K/min.

Pojedynczy pik krzywej DTA świadczy o stabilności strukturalnej produktu aż do temperatury topnienia i pozwala przypuszczać, że zawartość CaO, Gd₂O₃ i Ca₃B₂O₆ w uzyskanej próbce GdCOB jest nieznaczna. Powyższy termogram potwierdza wcześniejsze założenie o kongruentnym topnieniu tlenoboranów gadolinowo-wapniowych.

4.1.2. Synteza metodą zol-żel

Metoda syntezy w fazie stałej nie zapewniła chemicznie jednofazowego materiału wyjściowego do krystalizacji metodą Czochralskiego. Istniała więc obawa, że w kolejnych procesach technologicznych uzyskanie jednofazowego składu roztopu, stabilnego wzrostu i bezdefektowego produktu będzie niemożliwe. Zastosowanie metody zol-żel do przygotowania materiału wsadowego daje szansę na wyeliminowanie wad cechujących syntezę w fazie stałej. Metoda ta rokuje nadzieje na otrzymanie jednofazowego materiału wsadowego, o dużej homogeniczności i wysokiej czystości chemicznej.

Wyniki eksperymentów prowadzone z wykorzystaniem metody zol-żel miały także odpowiedzieć na pytanie, czy sposób przygotowania materiału wsadowego ma wpływ na jakość kryształu, jego jednorodność stechiometryczną oraz defekty.

Technika zol-żel w ogólnym zarysie polega na otrzymaniużądanego produktu w postaci zawiesiny koloidalnej – zol, którą następnie przeprowadza się w postać żel, i dalej do fazy stałej [53,54]. Do syntezy materiałów metodą zol-żel stosuje się jako substancje wyjściowe etery wodorotlenków metali i niższych alkoholi lub rozpuszczalne sole metali np. octany. Powyższe związki w roztworze wodnym ulegają hydrolizie w wyniku której powstają słabo dysocjujące kwasy i niższe alkohole, a pozostałe w roztworze jony łączą się między sobą w większe agregaty poprzez mostki tlenowe (proces olacji). Tworzenie się powyższych agregatów w całej objętości roztworu prowadzi do żelowania. Po odparowaniu lotnych substancji wchodzących w skład mieszaniny reakcyjnej i dodatkowej obróbce cieplnej powstaje związek GdCOB o dużej gęstości.

Cykl technologiczny zastosowany do przygotowania nanokrystalicznego proszku GdCOB był następujący:

- stechiometryczne ilości tlenu gadolinu i węglanu wapnia rozpuszczano w 0,4-molowym roztworze kwasu octowego. Czas reakcji -10 godzin,
- następnie dodawano do roztworu reakcyjnego glikol etylenowy (który pełni rolę czynnika kompleksującego) i odpowiednią ilość kwasu borowego,
- proces homogenizacji i syntezy prowadzono w temperaturze 60°C w ciągu dwóch godzin.

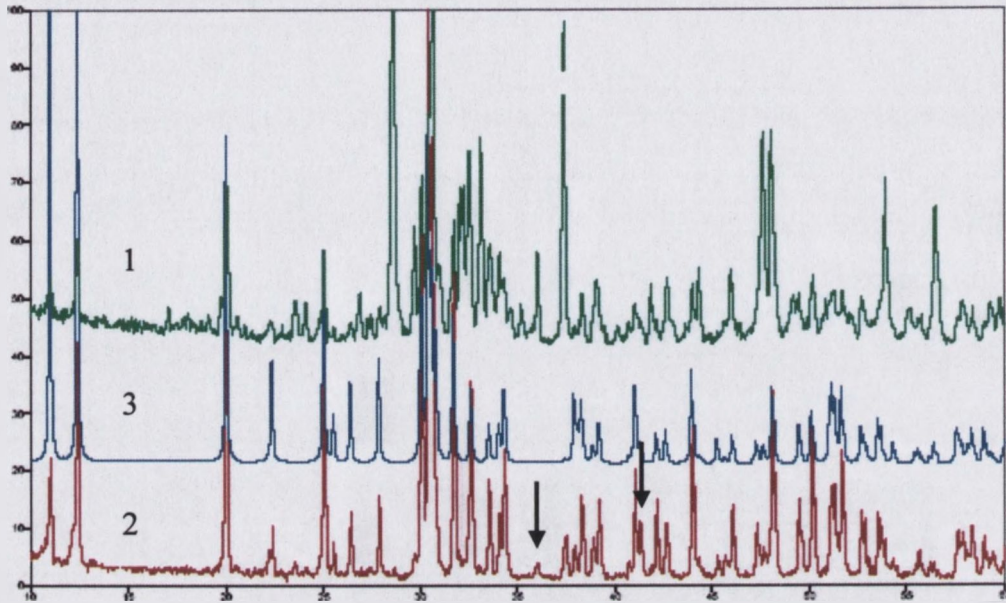
- następnie odparowywano wodę
- otrzymany po odparowaniu wody proszek (kserożel) suszono w temperaturze 120°C
- w celu usunięcia składników organicznych i wykształcenia się właściwej struktury krystalicznej przeprowadzano proces kalcynacji w temperaturze 1000°C w ciągu 12 godzin.

Morfologię nanoproszku GdCOB otrzymanego metodą zol - żel pokazano na rysunku 13.



Rys. 13. Obraz nanoproszku GdCOB (mikroskop elektronowy, powiększenie 5000x).

Porównanie dyfraktogramów materiału wsadowego, uzyskanego metodą syntezy w fazie stałej i zol – żel przedstawiono na rysunku 14. Produkt otrzymany metodą zol-żel charakteryzuje się wyższą jednorodnością niż w syntezie w fazie stałej (stwierdzono jedynie kilka słabych refleksów związanych z fazą $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$). Średnia wielkość krystalitów GdCOB uzyskanych techniką zol-żel wynosi 40 nm. Wartość tą oszacowano na podstawie danych dyfraktogramu korzystając z wzoru Scherrera [55].



Rys. 14. Dyfraktogramy:

- 1.- wsadu otrzymanego metodą syntezy w fazie stałej,
- 2.- nanoproszku otrzymanego metodą zol-żel.
- 3.- wzorca 50-0390.

Strzałkami oznaczono refleksy związane z fazą $Ca_3B_2O_6$.

4.2. Metodyka otrzymywania monokryształów

4.2.1. Metoda Czochralskiego

Wzrost kryształów metodą Czochralskiego związany jest ze złożonymi procesami transportu ciepła i masy. Zjawiska które zachodzą wewnątrz roztopu związane z transportem ciepła to: konwekcja, przewodnictwo i promieniowanie. Transport masy natomiast odbywa się przez konwekcję i dyfuzję. W kryształce ma miejsce transport ciepła przez przewodnictwo i radiację oraz promieniowanie ciepła generowanego w procesie krystalizacji. W otoczeniu rosnącego monokryształu zachodzi konwekcja w gazie, radiacyjna wymiana ciepła pomiędzy powierzchnią cieczy a układem izolacji oraz odbicie promieniowania przez osłony radiacyjne.

Strumień cieczy w tyglu oraz rozkład temperatur w roztopie podlega prawu zachowania pędu (równanie Navier-Stockesa), zasadzie zachowania energii i ciągłości masy. W stanie ustalonym równania te w układzie współrzędnych cylindrycznych mają następującą postać [56]:

$$v_Z \frac{\partial v_Z}{\partial r} + v_R \frac{\partial v_Z}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \Delta v_Z - \frac{v_Z}{r^2} + \frac{v_\phi^2}{r} \quad (13a)$$

$$v_Z \frac{\partial v_R}{\partial r} + v_R \frac{\partial v_R}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \Delta v_R - GrT \quad (13b)$$

$$v_Z \frac{\partial v_\phi}{\partial r} + v_R \frac{\partial v_\phi}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \Delta v_\phi - \frac{v_Z v_\phi}{r} + \frac{v_\phi}{r^2} \quad (13c)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_Z) + \frac{\partial v_R}{\partial z} = 0 \quad (13d)$$

$$v_Z \frac{\partial T}{\partial r} + v_R \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{Pr} \Delta T \quad (13e)$$

gdzie:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{operator Laplace'a,}$$

v_Z, v_R, v_ϕ prędkości osiowa, radialna i kątowna

r, z współrzędne walcowe

<http://rcin.org.pl>

p - ciśnienie, g – przyspieszenie grawitacyjne, R_k – promień kryształu, R_c – promień tygla, β – współczynnik rozszerzalności objętościowej roztopu, ω [rad/s] – prędkość obrotowa kryształu T_c – temperatura na ścianie tygla, T_m – temperatura topnienia, ν [cm²s⁻¹] – lepkość kinematyczna, α [cm²s⁻¹] – dyfuzyjność termiczna.

Teoretyczna analiza transportu ciepła i masy wymaga rozwiązania powyższych równań różniczkowych metodami numerycznymi przy odpowiednich warunkach brzegowych. Uprozczone podejście do tego problemu może opierać się na analizie bezwymiarowych liczb, wchodzących jako stałe do powyższych równań. Liczby te opisują zjawiska transportu w cieczy i są zależne od stałych materiałowych, temperatury (T_c, T_m), geometrii układu i technologicznych parametrów procesu

wzrostu. Liczba Grashofa $Gr = \frac{g\beta(T_c - T_m)R_c^3}{\nu^2}$ opisuje konwekcję swobodną pod

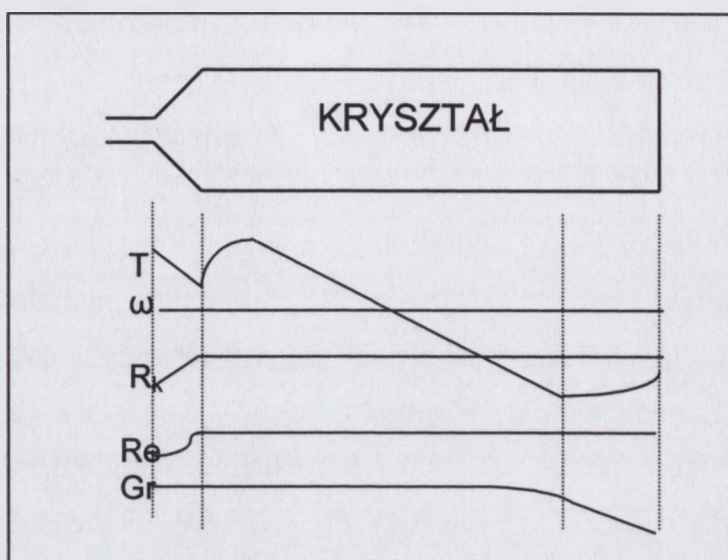
wpływem zmian (T_c, T_m) temperatury, liczba Prandtla $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$ fizyczne własności

cieczy, liczba Reynoldsa $Re = \omega R_k^2 / \nu$ – konwekcję wymuszoną, liczba Rayleigha $Ra = Pr \cdot Gr$ laminarność przepływu.

Znajomość wartości liczb pozwala na ustalenie relacji pomiędzy strumieniami konwekcyjnymi w roztopie. Relacje pomiędzy konwekcją swobodną i wymuszoną zależą od stosunku między liczbami Grashofa i Reynoldsa, W literaturze są podawane różne zależności pomiędzy wartościami tych liczb przy których konwekcje się równoważą. W pracy [57] warunek równowagi opisany jest zależnością $Gr = Re^n$, $1,5 < n < 2,5$, podczas gdy w pracy [59] podano zależność w postaci: $Re = 3,18 [Gr (R_k / R_c)^{2,1} (h / R_c)^{0,35}]^{0,44}$ (h - wysokość roztopu w tyglu). Zmiany wartości liczb Grashofa i Reynoldsa w typowym przebiegu procesu wyciągania ze stałą prędkością obrotową pokazano na rysunku 15 [58].

Wzrost liczby Re w pierwszej fazie procesu wynika ze wzrostu średnicy kryształu, natomiast spadek wartości liczby Gr w ostatniej fazie wzrostu jest wynikiem zmniejszenia różnicy temperatury $T_c - T_m$ spowodowanej obniżaniem wartości temperatury T w układzie wzrostu i obniżaniem poziomu cieczy w tyglu. Z wykresów wynika, że w pierwszej fazie wzrostu, gdy wartość liczby Re jest niewielka dominuje konwekcja swobodna, po uformowaniu się stożka istnieje równowaga pomiędzy konwekcją swobodną i wymuszoną, w końcowej fazie gdy Gr maleje, konwekcja wymuszona odgrywa znaczącą rolę. Efektem takich zmian liczb Gr i Re jest

znaczna wypukłość frontu krystalizacji w fazie formowania stożka a następnie jego wypłaszczanie w końcowej fazie wzrostu.



Rys.15. Zmiana wartości liczb Reynoldsa i Grashofa w procesie wyciągania monokryształów tlenkowych.

T – temperatura, ω – prędkość obrotowa, R_k – średnica kryształu.

Wzajemna zależność pomiędzy konwekcją swobodną a wymuszona ma również istotny wpływ na fluktuacje temperatury na froncie krystalizacji. Fluktuacje te są wynikiem niestabilności termicznej roztopu, obrotu kryształu i oddziaływania pomiędzy różnymi strumieniami konwekcyjnymi w cieczy. Jak wykazano w pracy [59] jeżeli przeważa konwekcja swobodna, fluktuacje są aperiodyczne, w warunkach gdy konwekcja swobodna i wymuszona są zrównoważone fluktuacje są periodyczne o większym natężeniu i dłuższym okresie, natomiast gdy przeważa konwekcja wymuszona fluktuacje praktycznie zanikają. Amplituda i okres fluktuacji maleje wraz ze wzrostem liczby Gr. Liczba Gr jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu z lepkości, więc dla cieczy o dużej lepkości fluktuacje na froncie krystalizacji są znaczne. Fluktuacje temperatury niekorzystnie wpływają na wzrost kryształu, gdyż są powodem licznych defektów, a przede wszystkim niejednorodnej segregacji materiału.

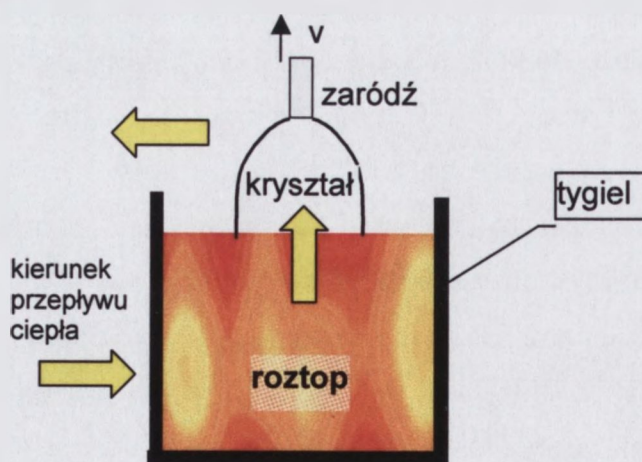
Całkowity transport ciepła w układzie wzrostu kryształu i parametry wzrostu (szybkość wzrostu, prędkość obrotowa kryształu oraz osiowe i radialne gradienty temperatury), określają kształt frontu krystalizacji czyli granicy rozdziału fazy ciecz – ciało stałe. Z drugiej strony front krystalizacji uwarunkowany jest budową krystaliczną

otrzymywanego związku. Parametry procesu powinny być tak dobrane, aby wzrost odbywał się na naturalnych ściankach (facetkach) kryształu. Jednorodność rozkładu domieszki jest również zależna od warunków termicznych na froncie krystalizacji.

Schemat układu obrazujący zasadę monokryształacji materiałów tlenkowych metodą Czochralskiego przedstawiono na rysunku 16.

Materiał wsadowy, standardowo w postaci wstępnie zsyntetyzowanych składników umieszczany jest w tyglu, w którym prowadzony jest proces topienia. Tygiel może być grzany między innymi indukcyjnie, oporowo i laserowo. Zaródź w postaci monokryształicznego pręta o odpowiedniej orientacji krystalograficznej wprowadzana jest do roztopu. Po ustabilizowaniu się temperatury i ustaleniu się właściwej równowagi termodynamicznej na granicy ciecz – ciało stałe, rozpoczyna się proces wzrostu kryształu, podczas którego pręt zarodkowy znajduje się w ruchu obrotowym z jednoczesnym wyciąganiem do góry. W warunkach istniejącego gradientu temperatury na granicy roztopu i ciała stałego powstaje strefa przechłodzenia, następuje krystalizacja materiału na zarodku i wzrost monokryształu. Atomy i cząsteczki przyłączają się do zarodku w położeniach najkorzystniejszych energetycznie i powielają jej budowę przestrzenną.

W prezentowanym układzie w trakcie wzrostu kryształu można sterować jego parametrami, zmieniając temperaturę roztopu, prędkość obrotową zarodku oraz szybkość wyciągania.



Rys. 16. Schemat zasady wyciągania monokryształów tlenkowych metodą Czochralskiego.

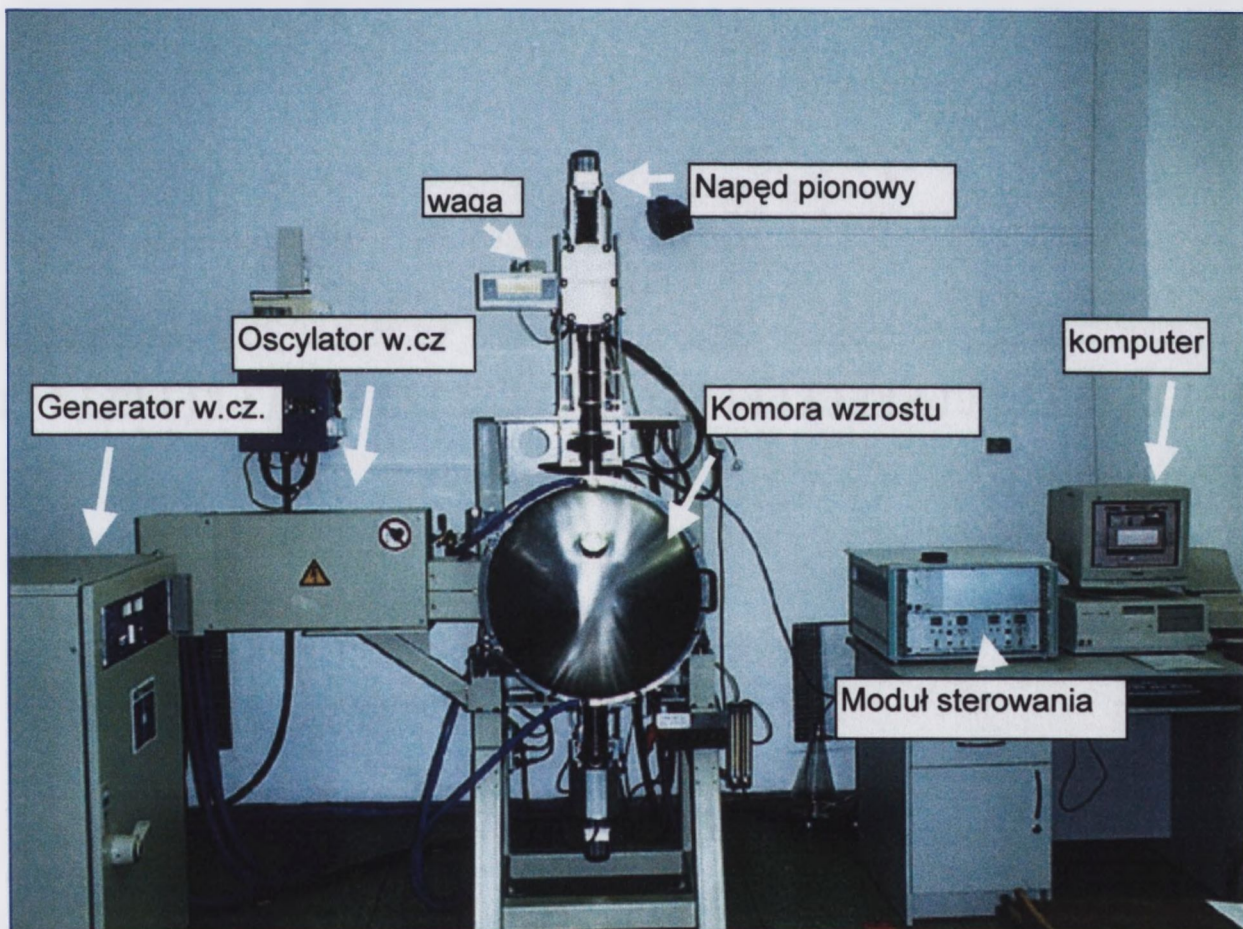
W początkowej fazie rosnący kryształ ma średnicę zarodku. Następnie powoli obniża się temperaturę roztopu, w celu zwiększenia średnicy kryształu aż do żądanej

wielkości. Zakończenie procesu monokryształizacji wiąże się z przerwaniem kontaktu rosnącego monokryształu z cieczą poprzez oderwanie go od powierzchni roztopu.

4.2.1.1. Cykl technologiczny otrzymywania monokryształu GdCOB

4.2.1.1.a. Urządzenie do wyciągania kryształów

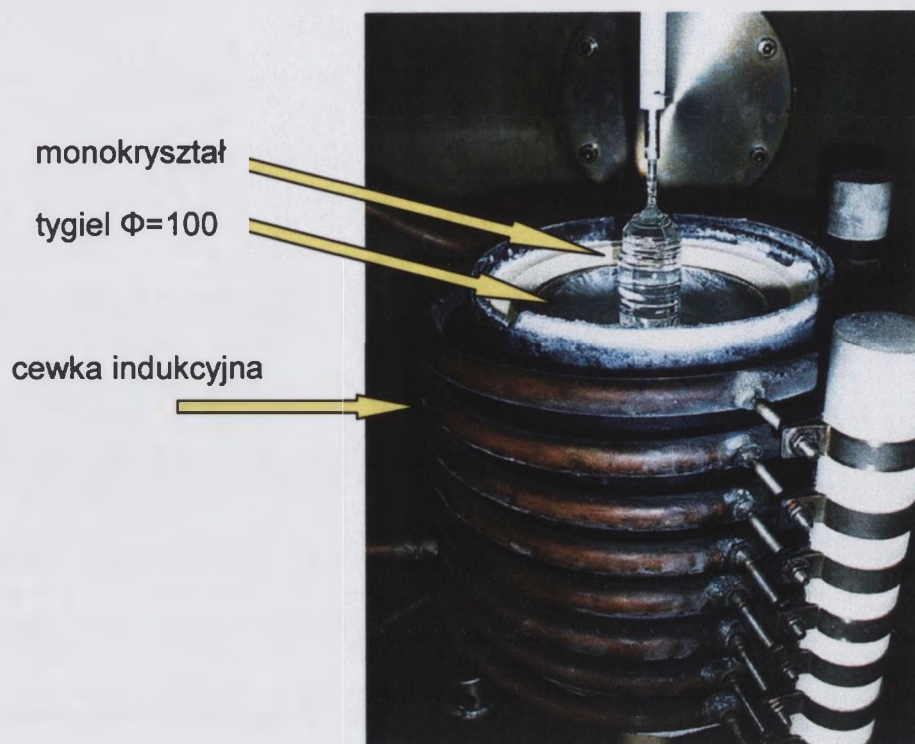
Monokryształy otrzymywano stosując urządzenie z grzaniem indukcyjnym „Oxypuller 05-03” f-my Cyberstar (rysunek 17). Wnętrze komory wzrostu przedstawia rysunek 18.



Rys.17. Urządzenie Oxypuller 05-03 firmy Cyberstar w ITME.

Urządzenie zasilane jest półprzewodnikowym generatorem f-my Huttinger o mocy 40kW i częstotliwości 13 kHz. Jest to generator o niskim napięciu i w związku z tym o wysokim natężeniu prądu. Niska częstotliwość pracy powoduje, że prądy indukowane wnikają głęboko w tygiel, co poprawia efektywność grzania. Waga elektroniczna (czułość - 0.01 g) firmy Sartorius służy do oznaczania masy rosnącego

monokryształu. Silniki napędowe nowej generacji zapewniają precyzyjną, płynną regulację prędkości wyciągania i obrotów kryształu w trakcie procesu.



Rys. 18. Wnętrze komory urządzenia Oxypuller, w ITME. Kryształ GdCOB wyciągnięty z tygla o średnicy 100 mm.

Rozmiar komory umożliwia stosowanie tygli o średnicy do 120 mm. Proces wyciągania sterowany jest komputerowo i polega na porównywaniu wagi aktualnej z założoną w trakcie projektowania parametrów kryształu. Program umożliwia zaprojektowanie kształtu stożka, łącznie z promieniami krzywizny, średnicy i długości kryształu, szybkości wyciągania i szybkości obrotowej, sposobu zakończenia i odrywania kryształu. W trakcie procesu istnieje możliwość kontroli następujących parametrów:

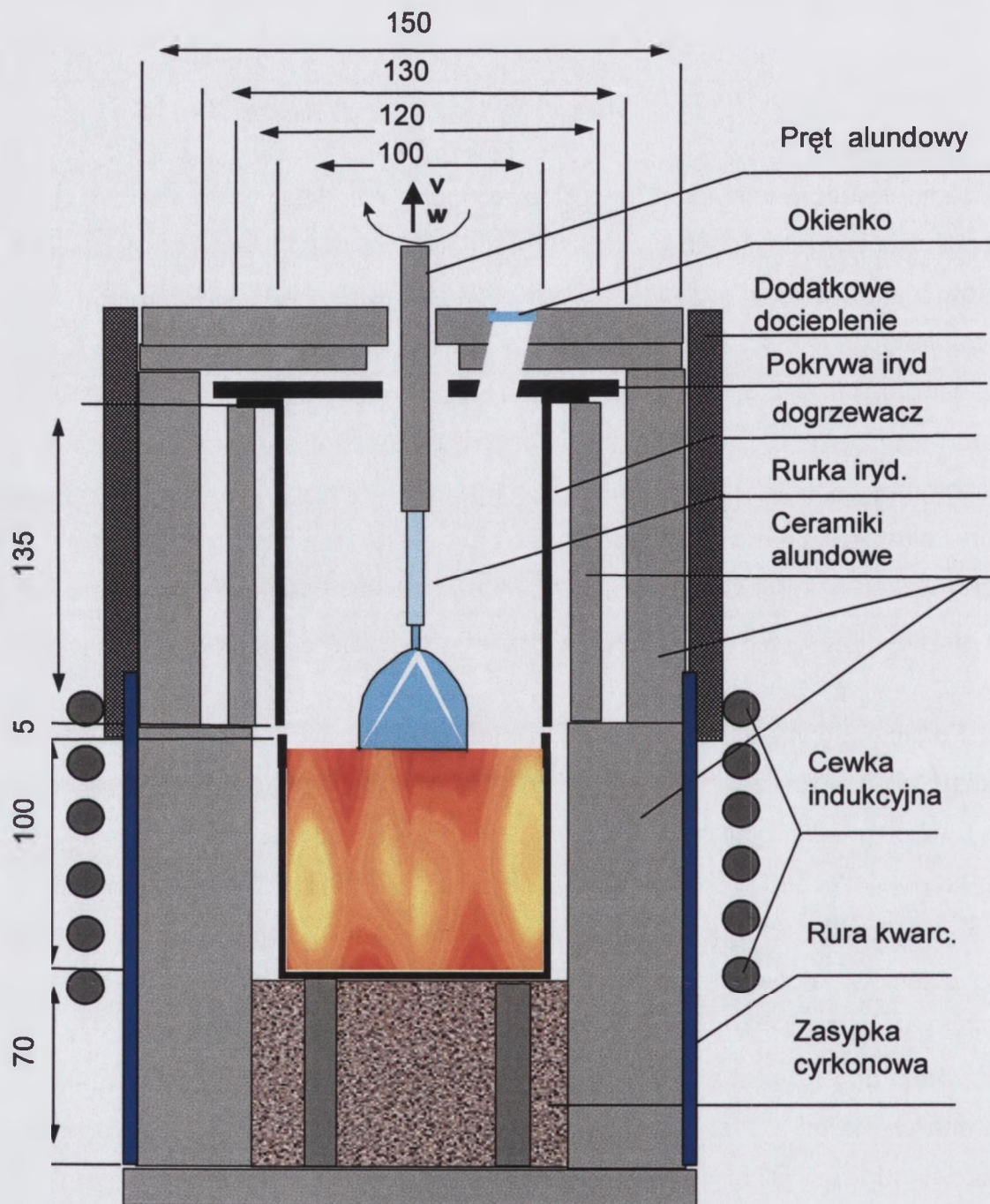
- poziomu mocy generatora,
- aktualnej masy kryształu,
- przyrostu masy na jednostkę czasu,
- szybkość wyciągania i obrotów kryształu.

Istnieje też możliwość wyciągania monokryształu bez automatycznego sterowania z rejestracją wszystkich pozostałych parametrów.

4.2.1.1.b. Układ cieplny

W przypadku grzania indukcyjnego źródłem ciepła jest metalowy tygiel grzany prądami wirowymi. Ponieważ kryształy tlenkowe charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia, z reguły przekraczającą 1400°C, to minimalizacja strat ciepła na zewnątrz układu oraz utrzymanie właściwych pionowych i poziomych gradientów temperatury w procesie wzrostu wymaga starannego wykonania całego układu cieplnego.

Układ cieplny stosowany do monokrystalizacji metodą Czochralskiego pokazano na rysunku 19. Tygiel irydowy (stosowano tygle o średnicy 60 i 100 mm) umieszczony jest w osłonach ceramicznych składających się z zasypki cyrkonowej oraz rury alundowej. Pomiędzy tygłem, a ceramiką alundowa znajdowała się przestrzeń wypełniona powietrzem. Z zewnątrz układ jest osłonięty rurą kwarcową. W celu uzyskania żądanych gradientów temperatury nad roztopem zastosowano dogrzewacz. W zależności od średnicy tygla stosowano dogrzewacze bierne lub czynne. Funkcję dogrzewacza pełni rura irydowa o wymiarach uwarunkowanych wielkością tygla (odpowiednio: $l_{\text{długość}} = 70$ i 115 mm dla tygli o średnicy $d = 60$ i 100 mm). W przypadku tygli o średnicy = 60 mm stosowano dogrzewacze pasywne, które są przecięte wzdłuż długości. Nie tworzą one zamkniętego zwoju i w związku z tym nie są nagrzewane prądami indukcyjnymi. Kompensacja strat energii odbywa się poprzez częściowe odbicie strumienia ciepła oraz poprzez lepsze przewodnictwo cieplne irydu w porównaniu z ceramiką alundową. W przypadku tygli o średnicy 100 mm stosowano dogrzewacz aktywny, w postaci zamkniętej rury, która jest dodatkowo nagrzewana wirowymi prądami indukcyjnymi. Z zewnątrz dogrzewacz jest osłonięty ceramiką alundową. Układ ceramiczny składał się z dwóch rur i podobnie jak w przypadku osłony tygla, pomiędzy ceramiczami znajdowała się przestrzeń wypełniona powietrzem. Pomiary rozkładu temperatury wewnątrz układu wykazały, że ogrzana warstwa gazu pomiędzy ceramiczami obniżała radialny gradient temperatury. Fabryczne usytuowanie okna obserwacyjnego na wysokości wyciąganego kryształu zmieniało rozkład temperatury w środowisku roboczym, co zostało stwierdzone doświadczalnie [60]. W związku z tym zmodyfikowano układ, umieszczając okienko obserwacyjne w górnej pokrywie i eliminując w ten sposób niepożądany znaczny spadek temperatury w pobliżu granicy cieczy.



Rys. 19. Układ cieplny do monokryształizacji GdCOB w urządzeniu Oxypuller.
Średnica tygla 100 mm. Wszystkie wymiary podano w mm.

4.2.1.1.c. Wzrost monokryształów

Zaprojektowanie procesu wzrostu polegało na wprowadzeniu do programu sterującego TestPoint komputera następujących danych, dotyczących żądanych parametrów dla danego kryształu:

- średnica tygla
- gęstość cieczy i ciała stałego. Parametry te określają prędkość opadania cieczy w tyglu
- średnica zarodki, długość przedłużania zarodki bez zmiany jej średnicy
- kąt stożka, promień krzywizny przejścia z zarodka na stożek i ze stożka na walec
- średnica i długość części walcowej
- średnica i długość części końcowej
- szybkość obrotowa
- szybkość wyciągania z możliwością regulacji na dowolnym etapie operacji wyciągania kryształu
- parametry operacji odrywania
- czas studzenia

Cykl technologiczny otrzymywania monokryształu składał się z następujących operacji:

- zsyntezowany materiał w postaci proszku umieszczano w tyglu. Tygiel napełniano do poziomu ok. 85% wysokości.
- zorientowaną zarodki o średnicy 4-5mm mocowano w rurce irydowej. Rurkę z kolei umieszczano w pręcie alundowym połączonym z układem obrotowym i wyciągającym.
- zestawiano układ osłon termicznych i centrowano całość tak, aby środki cewki, tygla i zarodki pokrywały się.
- odpompowywano układ do ciśnienia ok. 10^{-2} atm. i napełniano komorę gazem obojętnym – azotem do ciśnienia atmosferycznego.
- ogrzewano wsad do temperatury przekraczającej punkt topienia.
- przetrzymywano roztop w tej temperaturze około 3 godzin w celu wymieszania składników cieczy prądami konwekcyjnymi. Po tym czasie obniżano temperaturę do temperatury topienia.

- opuszczano pręt z zarodźcą na wysokość kilku milimetrów nad poziomem cieczy i pozostawiano w tej pozycji kilka minut w celu uzyskania stanu równowagi termodynamicznej, po czym wprowadzano pręt w ruch obrotowy.
- ostrożnie wprowadzano zarodźcę do cieczy.
- obracając się zarodźca wytwarzała wypukły menisk na powierzchni roztopu. Ręcznie sterując, dobierano moc grzania tak aby zapewnić stabilność menisku i uniemożliwić inicjację krystalizacji na zarodźcu. Jest to bardzo ważny moment procesu. Zbyt wysoka moc wywołuje stopienie zarodźcy, zbyt niska natomiast, zarodkowanie w warunkach przechłodzenia. Po ustaleniu warunków równowagi zanurzano zarodźcę na głębokość ok. 2mm aby stopić ewentualne wytworzone zarodki krystalizacji.
- włączano wyciąganie i automatyczne sterowanie. Układ automatycznej regulacji średnicy działa na zasadzie porównywania rzeczywistej pochodnej wagi po czasie $\Delta W/\Delta t$ do teoretycznej, wynikającej z założonego programu, wprowadzając korektę mocy grzania. Operację prowadzono tak, aby w pierwszym etapie procesu rosnący kryształ zachował średnicę zarodźcy. Przedłużanie zarodźcy bez powiększania jej średnicy ma na celu minimalizację dyslokacji i innych defektów strukturalnych obecnych w jej objętości. Po uzyskaniu długości rzędu 3mm, rozpoczynano proces formowania stożka.
- stożek formowano przy powolnym obniżaniu mocy grzania do momentu uzyskania żądanej średnicy. Stosunkowo niewielka wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego $GdCOB$ wymaga, aby kąt rozwarcia stożka był duży, ze względu na konieczność odprowadzania ciepła krystalizacji. Dalsze sterowanie mocą procesu polegało na utrzymaniu stałej średnicy przy wzroście części walcowej kryształu.
- po zakończeniu procesu wzrostu części walcowej monokryształu, powoli podwyższano moc w celu zmniejszenia średnicy walca przed operacją odrywania kryształu od cieczy.
- operacja separacji kryształu od roztopu jest bardzo ważnym momentem procesu. Kryształ po oderwaniu powinien znajdować się tuż nad powierzchnią roztopu. Zbyt szybkie odrywanie, jak też za duża odległość

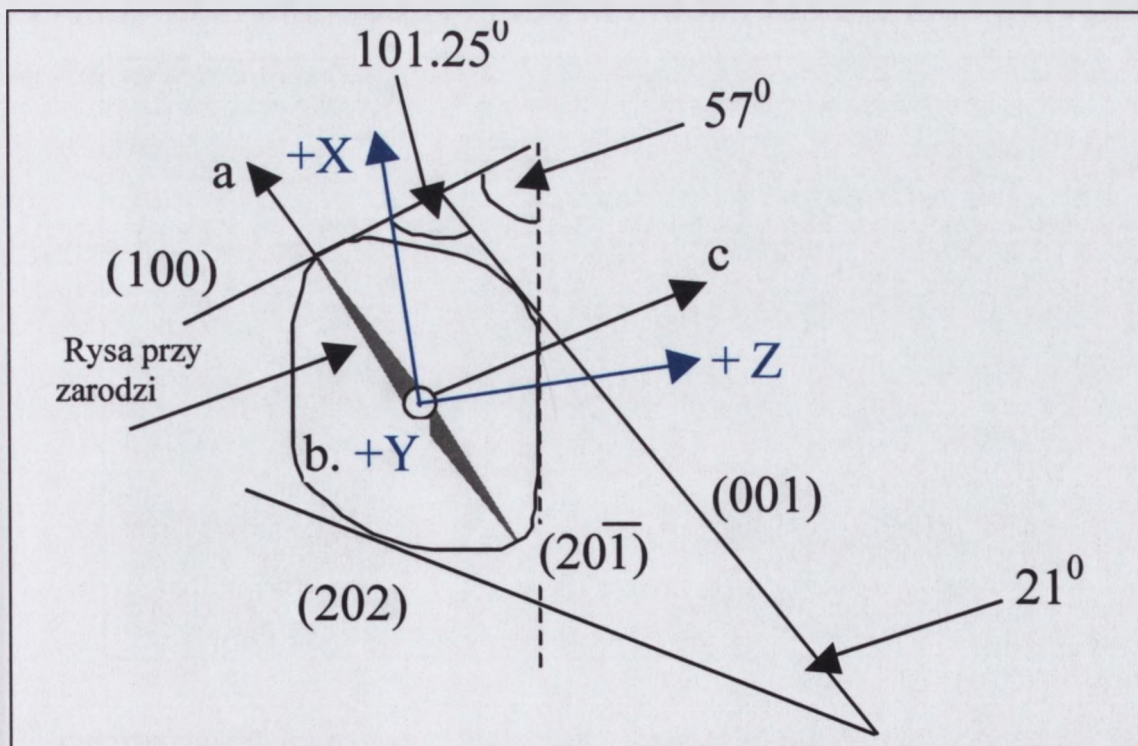
od cieczy powoduje powstawanie znacznych naprężeń termicznych wywołujących pękanie. Z kolei przy zbyt powolnym odrywaniu na czole stożka pojawia się polikrystaliczny obszar, który jest również źródłem pęknięć. W przypadku, zaś zbyt małej odległości od roztopu może pozostać niewidoczna dla operatora nić łącząca kryształ z materiałem w tyglu.

- ostatnim etapem było studzenie kryształu. W zależności od średnicy proces ten trwał od 20 do 40 godzin.

Parametry wzrostu były zmieniane w następującym zakresie:

szybkość wyciągania	0,9 – 1,4 mm/h
szybkość obrotowa	10 – 40 obr/min
średnica kryształu	18 – 35 mm
kąt rozwarcia stożka	90° - 120°
długość monokryształu	do 70 mm.

Procesy prowadzono na zarodkach o orientacji $\langle 010 \rangle$.

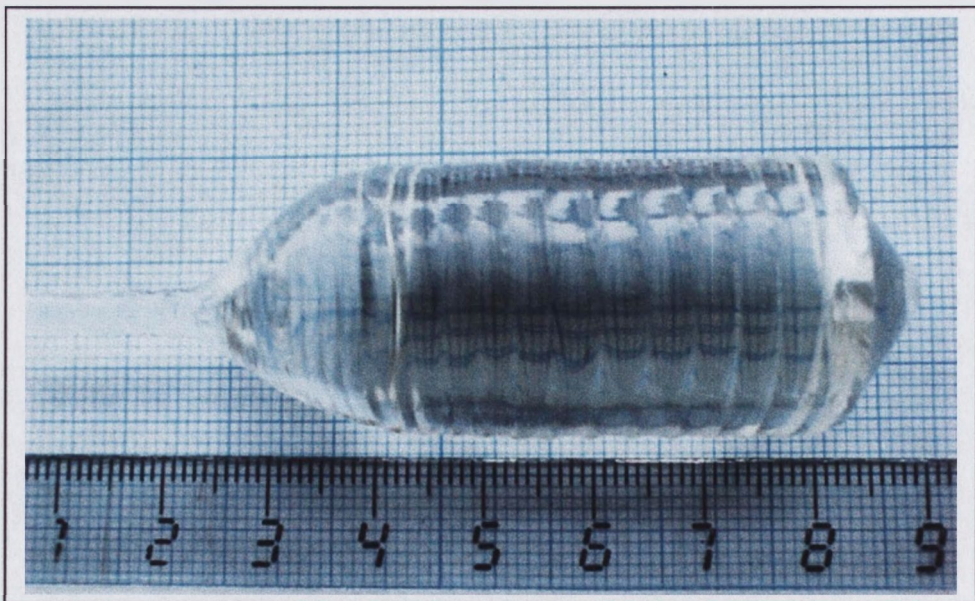


Rys. 20. Przekrój monokryształu w kierunku prostopadłym do $\langle 010 \rangle$.

Wzrost kryształów GdCOB metodą Czochralskiego wzdłuż osi krystalograficznej b prowadzi do uzyskania charakterystycznego, dobrze powtarzalnego pokroju bryły. Bryła nie wykazuje symetrii cylindrycznej wzdłuż osi wzrostu. Przekrój kryształu prostopadły do kierunku b , przypomina równoległobok o zaokrąglonych narożach, jego ułożenie względem krystalograficznego układu odniesienia i wybrane niskoindeksowe płaszczyzny sieciowe pokazano na rysunku 20. Dwie pary łukowatych ścian zbliżone są do płaszczyzn $(20\bar{1})$ i (202) , które przecinają się wzdłuż kierunku osi b pod kątem ok. 65° , natomiast osie a i c biegną w pobliżu naroży równoległoboku.

Uzyskane powyższą metodą monokryształy były bezbarwne, w większości bez makroskopowych defektów, wtrąceń i pęcherzy. Otrzymane kryształy miały średnicę ≤ 35 mm i długość ≤ 80 mm.

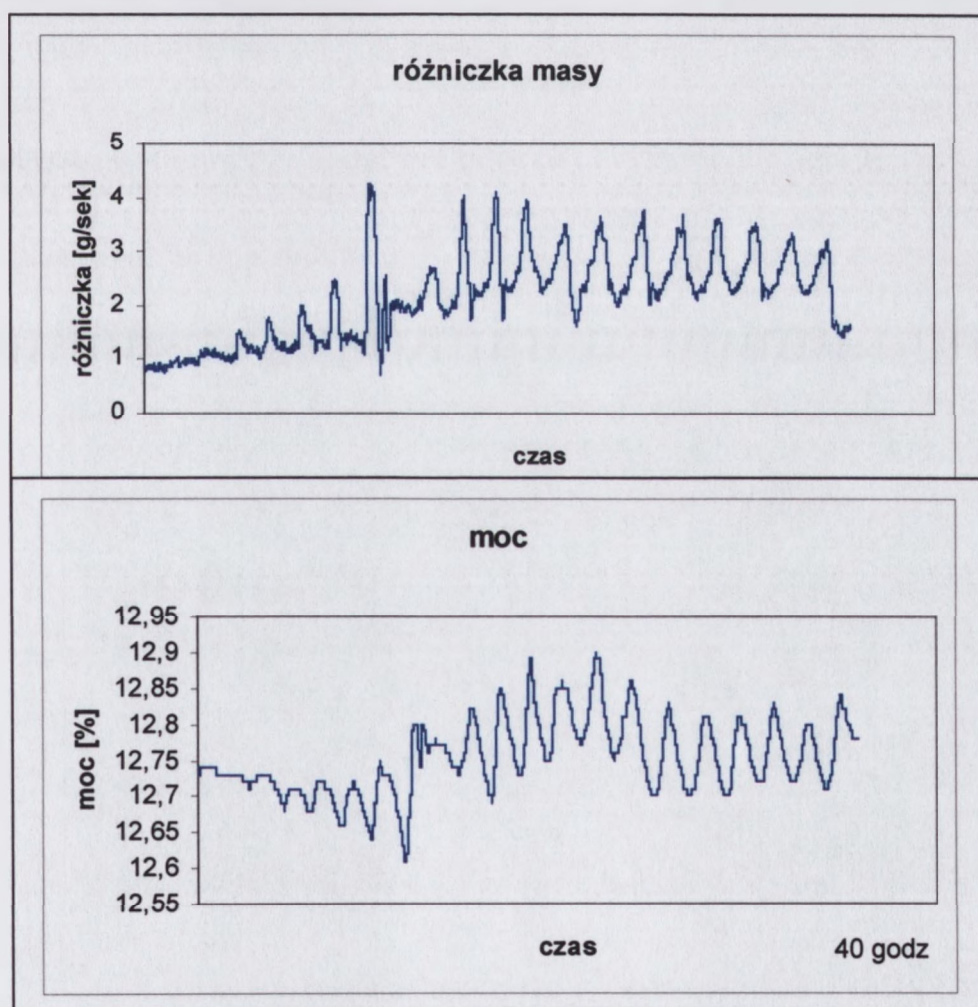
Monokryształy wyciągane w komputerowo sterowanym procesie wykazywały periodyczne zafalowania średnicy, związane z periodycznymi fluktuacjami mocy. Przykładowy monokryształ pokazano na rysunku 21.



Rys.21. Monokryształ GdCOB otrzymany z automatycznym sterowaniem wzrostu.

Amplituda fluktuacji średnicy wynosiła od 0,05 do 0,08 mm, przy okresie 1,2-3 mm. Przyczyną fluktuacji średnicy jest duża lepkość cieczy tlenoboranów [24] i związana z

tym słaba konwekcja naturalna, co opóźnia reakcję na zmiany mocy generowane przez komputer na granicy ciecz-faza stała. W przypadku, gdy średnica jest większa od założonej w programie, automatycznie rośnie moc grzania, jednak ze względu na bezwładność układu wzrost mocy wywołuje nadmierne obniżenie przyrostów masy i w związku z tym program musi to skorygować ponownie przez silne obniżenie mocy. Takie periodyczne wahania mocy wywołują fluktuacje średnicy rosnącego kryształu, co wyraźnie ilustruje wykres zmian mocy i przyrostów masy w funkcji czasu w procesie sterowania automatycznego (rysunek 22). Fluktuacje mocy wynoszą ok. 0,12%. Na podstawie wartości mocy potrzebnej do stopienia wsadu (12,8%) można oszacować fluktuacje temperatury na 15K.



Rys. 22. Wykres mocy i pochodnej masy po czasie w procesie wzrostu GdCOB sterowanym komputerowo.

W stosowanym programie istnieje możliwość zmiany parametrów sprzężenia zwrotnego decydującego o reakcji układu na przyrosty wagi po czasie, lecz w

przypadku tlenoboranów z przyczyn wyżej przedstawionych, nie jest możliwe całkowite zlikwidowanie fluktuacji średnicy w automatycznie sterowanym procesie.

Minimalizacja niepożądanych fluktuacji średnicy wymaga, aby proces był prowadzony w maksymalnie stabilnych warunkach temperaturowych. Można to osiągnąć np. poprzez wyłączenie automatycznego sterowania. Po wykonaniu stożka przy pomocy komputerowego programu, wyłączano automatykę i prowadzono proces przy stałej temperaturze (ręcznie korygując moc w razie potrzeby). Kryształy otrzymane w tych warunkach nie wykazywały fluktuacji średnicy, ich pobocznicą była równa, co widać na rysunku 23. Uzyskanie stałej średnicy walca jest w tak prowadzonym procesie znacznie utrudnione. Aby pomimo to utrzymać średnicę na żądanym poziomie stosowano następującą procedurę. W ustalonym układzie cieplnym wykonywano kilka procesów przy automatycznym sterowaniu. Następnie, na podstawie uśrednionego wykresu zmian mocy prowadzono proces przy ręcznym sterowaniu mocą. Przy zastosowaniu takiej procedury, możliwe było uzyskanie kryształu o stałej średnicy, co ilustruje rysunek 23.



Rys. 23. Monokryształ otrzymany przy wzroście w stabilnych warunkach temperaturowych na froncie krystalizacji (bez sterowania automatycznego).

Otrzymywane monokryształy charakteryzowały się wypukłym frontem krystalizacji o stosunku wysokości stożka do średnicy kryształu równym około $\frac{1}{4}$. Ten kształt stożka praktycznie nie zależał od prędkości obrotowej w zakresie 10 do 40

obr/min. Niezależnie od szybkości obrotowej w powyższym zakresie, przyrost masy zachodził zawsze na płaszczyznach energetycznie stabilnych (najmniejsza energia przyłączenia). Ten mechanizm wzrostu został opisany dla kryształów YCaAlO_4 [61].

Warunkiem uzyskania płaskiego frontu krystalizacji jest znaczna wymuszona konwekcja cieplna [62], [91]. Rośnie ona ze wzrostem prędkości obrotowej kryształu a maleje ze wzrostem lepkości roztopu.

Bezwymiarowa liczba Reynoldsa, opisująca konwekcję wymuszoną, jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości kinematycznej

$$Re = \omega \cdot R_k^2 / \nu \quad \text{gdzie: } \omega \text{ częstota obrotowa; } R_k \text{ – promień kryształu;}$$

ν – lepkość kinematyczna

Wyliczone wartości liczby Reynoldsa w przypadku GdCOB (patrz tablica 7 rozdz. 4.2.1.2.) wynoszą:

$Re \approx 2,2$ dla kryształów o średnicy 20 mm, przy 20 obr/min

$Re \approx 9$ dla kryształów o średnicy 40 mm, przy 20 obr/min,

$Re \approx 18$ dla kryształów o średnicy 40 mm, przy 40 obr/min

Zgodnie z danymi przedstawionymi przez D.Schwabe [63], dla kryształu YAG, wartość liczby Reynoldsa, przy której front krystalizacji się wypłaszcza wynosi:

$Re \approx 250$. Jest to wartość o rząd wielkości większa niż otrzymane dla kryształu GdCOB. W związku z powyższym, przy stosowanych obrotach kryształu, niemożliwe było zapewnienie takiej wymuszonej konwekcji w wyniku której uzyskiwano by płaski front krystalizacji.

Maksymalna szybkość wyciągania jest ograniczona gradientem stężenia domieszki oraz możliwością odprowadzania ciepła z frontu krystalizacji. Przy stosunkowo małej wartości przewodnictwa ciepła GdCOB, szybkość powinna być możliwie mała. Jednocześnie stosowanie zbyt małych szybkości, przy średnicach kryształu rzędu 20 – 30 mm, powoduje trudności w sterowaniu procesem z powodu niskich przyrostów masy na jednostkę czasu. Dlatego też optymalne szybkości wyciągania ustalono na 0,8 – 1,2 mm/h.

4.2.1.2. Pomiar gradientów temperatury w układzie wzrostu kryształu GdCOB

Wartość osiowych (pionowych) i radialnych (poziomych) gradientów temperatury w otoczeniu rosnącego kryształu jest jednym z podstawowych parametrów, decydujących o jakości monokryształów uzyskiwanych w metodzie Czochralskiego. W przypadku zbyt małych gradientów mogą się ujawniać następujące niekorzystne zjawiska [64]:

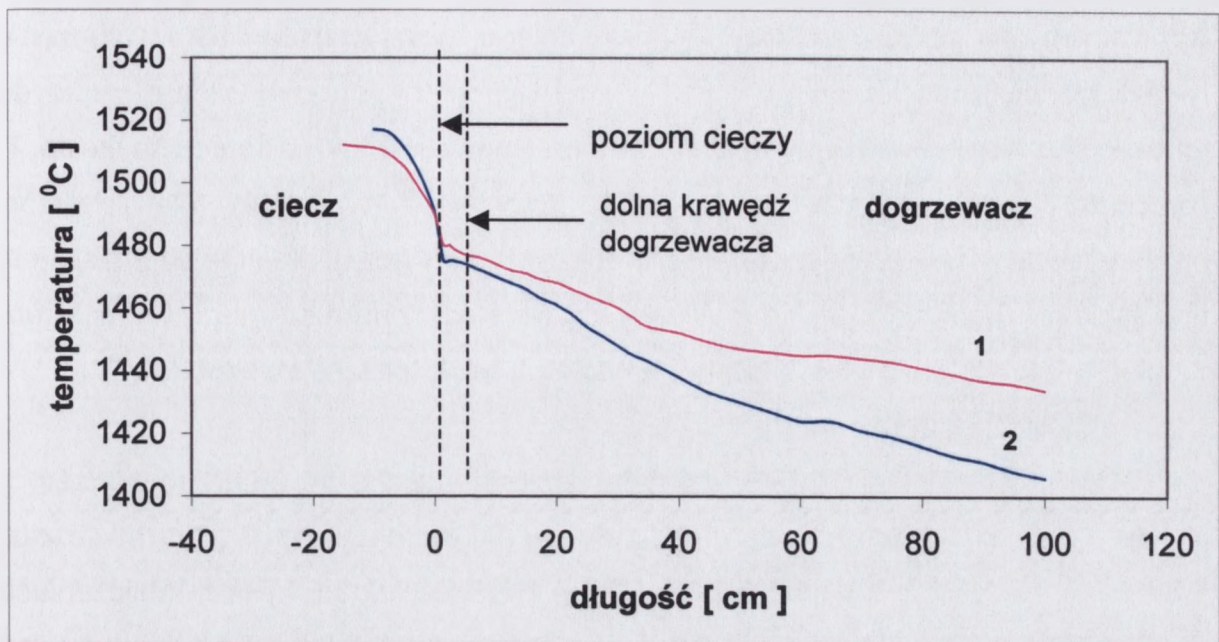
- obniżenie poziomu odprowadzania ciepła z frontu krystalizacji,
- zmniejszenie gradientu w warstwie dyfuzyjnej,
- szybszy wzrost kryształu,
- krystalizacja zachodząca przed granicą faz: roztop-monokryształ,
- przechłodzenia stężeniowe.

Jednocześnie konwekcja swobodna zmniejsza się a konwekcja wymuszona, związana z przepływami nieosiowymi, staje się dominująca, co generuje niestabilne warunki procesu i może doprowadzić do wzrostu spiralnego [46].

Duże gradienty wywołują zwiększenie konwekcji swobodnej, front krystalizacji staje się wypukły [58], zmniejsza się szybkość wzrostu a powierzchnia międzyfazowa staje się bardziej gładka. Wypukły front krystalizacji może być przyczyną wielu niepożądanych efektów takich jak: naprężenia, niejednorodny rozkład domieszek, powstawanie ziaren o niskokątowych granicach, pęcherze.

W celu określenia optymalnych warunków wzrostu, wykonano w ramach pracy pomiary pionowego gradientu temperatury w układzie z tygłem o średnicy 100 mm. Badania przeprowadzono dla dwóch konfiguracji cieplnych przy różnym ocieplaniu dogrzewacza, jak pokazano na rysunku 19. Zastosowano termoparę Pt6%-Pt30%Rh oraz miernik wyposażony w filtr częstotliwości umożliwiający pomiar w zmiennym polu magnetycznym. Otrzymany rozkład temperatur pokazano na rysunku 24.

Układ dodatkowo docieplany charakteryzuje się mniejszymi gradientami w całym mierzonym zakresie. Bezpośrednio nad i w przypowierzchniowej warstwie cieczy różnica gradientów pomiędzy układem dogrzewanym i niedogrzewanym wynosi $1^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. Na głębokości około 15 mm temperatura już nie ulega zmianie.



Rys. 24. Pionowe gradienty temperatury w układzie cieplnym do wzrostu monokryształów GdCOB z tygłem o średnicy 100 mm.

1 - dogrzewacz dodatkowo ocieplony, 2 – dogrzewacz bez dodatkowego ocieplania

Tabela 6. Wartości gradientów w poszczególnych obszarach.

Zakres mierzony [mm]	Gradienty temperatury [°C/cm]	
	Układ 1	Układ 2
Ciecz -5—0	15	20
0 —1,5	35	45
1,5 —10	7	7
10 — 50	6,5	10
50 —100	2,5	5

Niejednorodny rozkład temperatur w objętości rosnącego kryształu jest przyczyną powstawania naprężeń termicznych. Po przekroczeniu krytycznej wartości naprężeń odkształceń sprężystych, kryształ deformuje się plastycznie z jednoczesną generacją dyslokacji. Jednak w wielu materiałach tlenkowych, naprężenia pęknięć są mniejsze od wartości naprężeń wywołujących dyslokacje i termiczne naprężenia powodują również pęknięcie kryształu.

W pracy [65] zaproponowano model, umożliwiający ocenę maksymalnych osiowych i radialnych gradientów temperatury, przy których naprężenia są mniejsze

niż graniczna wartość wywołująca pęknięcia. Model nie uwzględnia anizotropii współczynników rozszerzalności i przewodnictwa oraz zakłada, że w otoczeniu rosnącego kryształu temperatura jest stała i wynosi T_0 . Kryształ oddaje ciepło do otoczenia przez konwekcję i promieniowanie. Konwekcja jest proporcjonalna do T , natomiast promieniowanie do T^4 [46]. Decydujące znaczenie dla wielkości promieniowania ma przepuszczalność w obszarze długości fal dla których emisja jest maksymalna. Zgodnie z prawem Wiena, dla ciała doskonale czarnego temperatura topnienia T_{top} i długość fali maksimum emisji λ_{max} są powiązane zależnością:

$$T_{top} \lambda_{max} = 0,2898 \text{ cmK}$$

Stąd, jeżeli GdCOB topi się w temperaturze $T_{top} = 1763\text{K}$, to wartość $\lambda_{max} = 1,64 \mu\text{m}$. W tym obszarze kryształ nie wykazuje absorpcji (rys 66, rozdz. 4.3.4) i w związku z tym jest przezroczysty dla emisji energii i przy obliczeniach wymianianego przez kryształ ciepła z otoczeniem można pominąć konwekcyjną wymianę ciepła. Ciepło wymieniane pomiędzy kryształem a otoczeniem będzie równe radiacyjnemu strumieniowi, opisanemu wyrażeniem [66]:

$$Q = \sigma A F (T^4 - T_0^4) \quad (14)$$

Gdzie σ – stała Stefana-Boltzmana

T – temperatura kryształu

T_0 – temperatura otoczenia kryształu

A – powierzchnia emitująca energię cieplną

F – czynnik geometryczny zależny od wzajemnego usytuowania powierzchni kryształu i otoczenia. Określa on część energii emitowanej z powierzchni A .

Po przeprowadzeniu linearyzacji równania 14 [67] otrzymuje się na gęstość strumienia ciepła wyrażenie:

$$q = Q/A = h_{rad} (T - T_0) \quad (15)$$

gdzie: h_{rad} – radiacyjny współczynnik wymiany ciepła (określa wymianę ciepła pomiędzy kryształem, a otoczeniem) zależny od geometrii układu, emisyjności kryształu i poszczególnych składników układu, oraz od temperatur dogrzewacza, tygla i cieczy. Jednostką h_{rad} jest $[\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}]$.

Zakładając, że jednostka powierzchni kryształu emituje ciepło do otoczenia z szybkością opisaną wyrażeniem (15), C.J.Brice [65] otrzymał na maksymalny osiowy gradient temperatury równanie:

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\max} = \left(\frac{4\sigma_{gr}}{\alpha_b R^{3/2}}\right) \left(\frac{K}{h_{rad}}\right)^{1/2} \left(1 - 0.5 \frac{K}{h_{rad}} R\right) \quad (16)$$

Gdzie: z – współrzędna osiowa ($z = 0$ granica kryształ – roztop),

α_b – współczynnik rozszerzalności termicznej, K – współczynnik przewodnictwa termicznego, R – promień kryształu, σ_{gr} – graniczne naprężenie pęknięć.

Jak widać ze wzoru (16), maksymalny dopuszczalny gradient maleje ze wzrostem promienia kryształu, w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalnie do $R^{3/2}$. Do oszacowania wartości dopuszczalnego osiowego gradientu temperatury przyjęto wartości stałych dla GdCOB podane w tabeli 7.

Tabela 7. Termofizyczne własności i parametry wzrostu GdCOB przyjęte do obliczeń.

Parametr [jednostka]	symbol	wartość
Gęstość kryształu [kgm ⁻³]	ρ_k	3720
Ciepło właściwe w $t=1200^{\circ}\text{C}$ [J/kgK]	c_p	950
Przewodnictwo ciepłe [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	K_y	1,32
Współczynnik rozszerzalności liniowej w $t = 800^{\circ}\text{C}$ [K ⁻¹]	α_b	$13,3 \cdot 10^{-6}$
Naprężenie pęknięć	(σ_{gr})	$2 \cdot 10^{-4}$ (*)
Radiacyjny współczynnik wymiany ciepła [W m ⁻² K ⁻¹]	h_{rad}	75 (**)
Lepkość kinetyczna cieczy [m ² s ⁻¹]	ν	$1 \cdot 10^{-4}$
Promień kryształu [cm]	R_k	1,5
Szybkość wzrostu [cm h ⁻¹]	V	0,1
Szybkość obrotowa [rad s ⁻¹]	ω	2,1
Liczba Biota	$B=R_k h_{rad}/K_y$	0,85
Liczba Peckleta	$P = R_k V \rho_c c_p / K_y$	$9,7 \cdot 10^{-2}$
Liczba Reynoldsa	$Re = \omega R_k^2 / \nu$	4,5
Liczba Prandtla	$Pr = \nu \rho_c c_p / K$	ok. 250

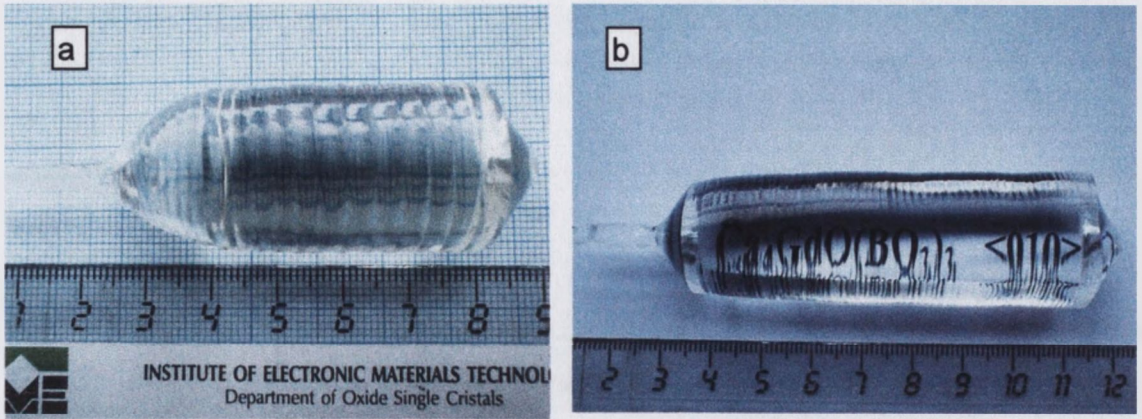
(*) Wartość z prac [65],[66] ., (**) Przyjęto wartość podaną w pracy [66] dla LiNbO₃.

. Wylczenie radiacyjnego współczynnika wymiany ciepła wymaga znajomości stałych, aktualnie nieosiągalnych dla GdCOB. Ponieważ temperatura topnienia LiNbO_3 jest zbliżona do GdCOB, a geometria układu cieplnego i stosowane materiały w pracy [66] były podobne, przyjęto, że wartość tego współczynnika jest zbliżona.

Po podstawieniu powyższych stałych do równania (16) otrzymuje się dla kryształu GdCOB maksymalny dopuszczalny osiowy gradient temperatury równy 70K/cm dla $R_k=1\text{cm}$ oraz 25 K/cm dla $R_k=2\text{cm}$. Dla zmierzonych rozkładów temperatury, pokazanych na rys. 24, gradienty (oprócz pierwszego milimetra nad cieczą) nie przekraczają kilkunastu K/cm i są znacznie mniejsze niż powyżej obliczone krytyczne wartości.

Oczywiście w kryształach gradient osiowy jest różny od zmierzonego. Temperatura w osi kryształu jest wyższa niż na pobocznicach, a gradient pionowy dT/dz jest większy dla $r=0$ niż dla $r=R_k$. W pracy [66] wykazano, uwzględniając anizotropię własności termicznych kryształu, że w przypadku LiNbO_3 maksymalna różnica temperatur $\Delta T_R = T(r=0) - T(r=R_k)$ pomiędzy osią kryształu $T(R_k=0)$ a jego poboczną $T(r=R_k)$ nie przekracza 15K . Można więc założyć, że w warunkach prowadzonego eksperymentu, gradient pionowy w kryształach GdCOB nie wzrasta na tyle, żeby przekroczyć wartość krytyczną.

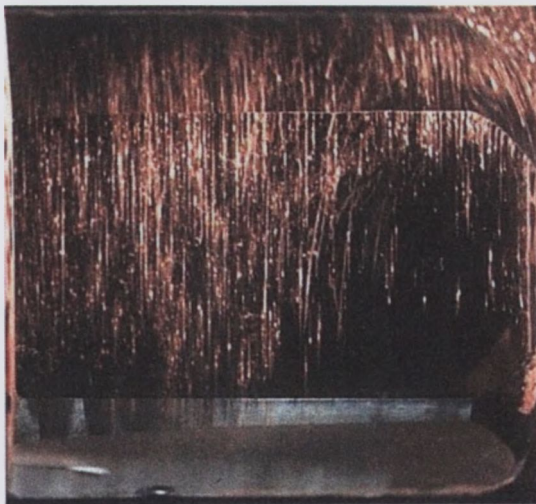
W trakcie badań stwierdzono, że technologicznie korzystniejszy jest układ ze zwiększonym gradientem pionowym. W tych warunkach otrzymywane monokryształy charakteryzowały się mniejszymi fluktuacjami średnicy (rysunek 25). Przyczyną tego prawdopodobnie jest zwiększenie konwekcji swobodnej (wynikającej z gradientu temperatury) w odniesieniu do konwekcji wymuszonej przez obroty kryształu. Jak wspomniano już wcześniej, miarą konwekcji swobodnej jest bezwymiarowa liczba Grashofa, wprost proporcjonalna do ΔT i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu lepkości kinematycznej. Wzrost gradientów powoduje zwiększenie konwekcji swobodnej i bardziej stabilne warunki termiczne na froncie krystalizacji.



Rys. 25. Porównanie monokryształów GdCOB otrzymanych w różnych gradientach temperatury:

- a. mniejszy gradient – krzywa 1 na rys.24
- b. większy gradient – krzywa 2 na rys. 24

W warunkach małych gradientów osiowych i niewielkiej konwekcji swobodnej na froncie krystalizacji zachodzi zbyt szybki wzrost, generujący defekty strukturalne. Przykład takiego kryształu, otrzymanego w warunkach zmniejszonych gradientów pokazano na rysunku 26.



Rys. 26. Zdefektowany monokryształ GdCOB otrzymany w małym gradiencie temperatury. Obraz z mikroskopu optycznego.

Gradient temperatury na froncie krystalizacji o wartości 45K/cm zapewniał względnie stabilne warunki wzrostu i nieznaczne fluktuacje średnicy. W przypadku gdy fluktuacje temperatury, wynikające ze sterowania procesem, nie przekraczają 5K uzyskiwano kryształ o stałej średnicy.

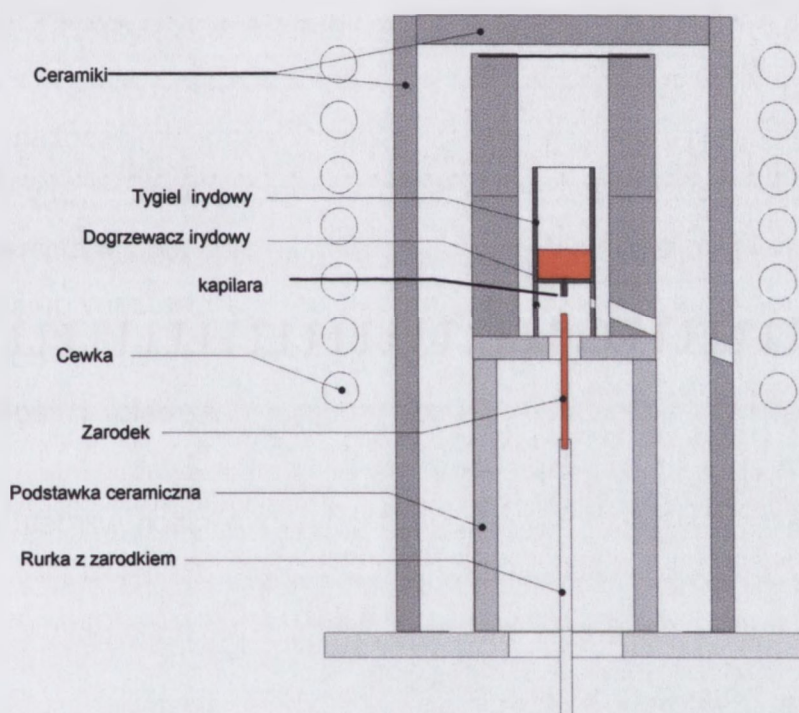
Optymalnym kierunkiem wzrostu monokryształu jest kierunek $\langle 010 \rangle$. Związane jest to z budową krystalograficzną, gdyż oś b jest prostopadła do pozostałych dwóch osi krystalograficznych. Jest to również korzystny kierunek ze względu na anizotropię współczynników przewodnictwa cieplnego. W kierunkach X oraz Z wartości tych współczynników są zbliżone do siebie i znacznie się różnią od wartości w kierunku Y.

Proces krystalizacji przebiega przy wypukłym froncie krystalizacji. Stosunek wysokości stożka do średnicy kryształu zawarty jest w granicach 1/5 do 1/4. Optymalne szybkości wyciągania wynoszą 0,8 - 1,2 mm/h, natomiast szybkości obrotowe 20-25 obr/min dla kryształów o średnicy 22-25 mm, oraz 15-18 obr/min dla kryształów o średnicy 35 mm.

Kryształy wykazują płaszczyznę łupliwości o orientacji $(20\bar{1})$, która jest często przyczyną pęknięć w procesie studzenia i obróbki mechanicznej. Nie dotrzymanie ustalonych warunków procesu krystalizacji zwiększa prawdopodobieństwo pęknięcia kryształów.

4.2.2. Metoda mikrowyciągania

Szybkie otrzymywanie ilości materiału badawczego możliwe jest przy wykorzystaniu do monokryształizacji techniki μ pulling-down, inaczej mikrowyciągania. Podstawowe różnice w stosunku do metody Czochralskiego polegają na minimalizacji ilości materiału wsadowego do kilku gram (w przeciwieństwie do co najmniej kilkuset gram), skróceniu czasu trwania procesu do kilku godzin (w technologii Czochralskiego kilkadziesiąt), a wzrost monokryształu odbywa się w sposób naturalny pod wpływem sił grawitacji. Schemat układu do mikrowyciągania pokazano na rysunku 27.



Rys. 27. Schemat układu do mikrowyciągania.

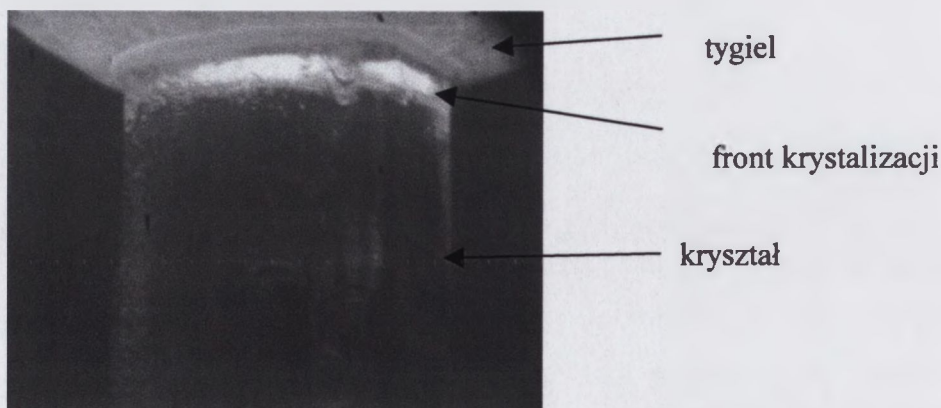
Stosowane w pracy urządzenie jest wyposażone w grzejnik indukcyjny. Tygiel platynowy lub irydowy o średnicy 15 mm posiada w dolnej części kapilarę o średnicy 0,5 do 1 mm. Umieszczony jest on na dogrzewaczu, który może być wykonany z platyny, irydu lub ceramiki w zależności od żądanych gradientów temperaturowych. Zestaw ten znajduje się w osłonach termicznych, zbudowanych z ceramiki alundowej. Zarodek jest osadzany w rurce platynowej, umieszczonej w pręcie alundowym. Układ mocowania pręta umożliwia regulację położenia w płaszczyźnie

X-Y, pozwala to na zmianę położenia zarodka względem kapilary. W tym układzie wyeliminowany jest ruch obrotowy zarodka. Wzrost monokryształów zachodzi przy znacznie większym gradiencie temperaturowym w porównaniu do metody Czochralskiego [68]. Otrzymuje się w ten sposób włókna o średnicy do 3 mm i długości do kilkuset mm. Duży gradient temperaturowy i mała średnica kryształu pozwalają na zastosowanie znacznych szybkości wzrostu z pominięciem efektu przechłodzenia konstytucyjnego. Stosunkowo duża szybkość wyciągania powoduje, że współczynnik segregacji jest bliski jedności (będzie to dokładniej omówione w rozdziale 4.2.3.).

Monokryształy GdCOB bez domieszek oraz z domieszką Eu o stężeniu 4%at otrzymano metodą mikrowyciągania w Instytucie Wzrostu Kryształów, IKZ, w Berlinie. Materiałem wyjściowym były nanoproszki uzyskane techniką zol-żel. Proces był prowadzony w atmosferze azotu.

Materiał do monokrysztalizacji w ilości około 1 grama umieszczano w tyglu i doprowadzano do stopienia grzejnikiem indukcyjnym. Siły napięcia powierzchniowego utrzymują roztop w tyglu, uniemożliwiając jego wypłynięcie a przy ujściu kapilary wytwarza się kropla cieczy. Zarodek jest wprowadzany do kapilary i po zetknięciu z kroplą cieczy rozpoczyna się jego opuszczanie w dół, materiał krystalizuje w postaci włókna. Sterowanie procesem wzrostu i jego kontrolę prowadzono wykorzystując mikroskop optyczny.

Procesy monokrysztalizacji prowadzono przy szybkościach wzrostu od 0,3 do 1mm/min. Rosnący monokryształ pokazano na rysunku 28.

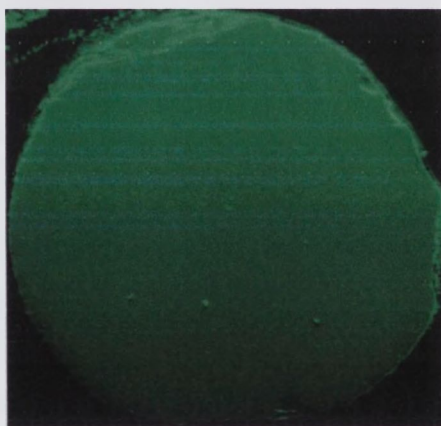


Rys. 28. Rosnący monokryształ GdCOB – metoda mikrowyciągania, obserwacje z kamery sterującej procesem.

Widać, że front krystalizacji znajduje się bezpośrednio przy otworze w dnie tygla. Średnica rosnącego kryształu wynosiła w tym przypadku 1,5 do 2 mm. Otrzymany monokryształ GdCOB:Eu4%at. pokazano na rysunku 29, a jego poprzeczny przekrój na rysunku 30.



Rys. 29. Monokryształ GdCOB:Eu otrzymany metodą mikrowyciągania.



Rys. 30. Przekrój poprzeczny monokryształu GdCOB: Eu otrzymanego w procesie mikrowyciągania (zdjęcie wykonane na mikroskopie elektronowym, x100).

Uzyskany metodą mikrowyciągania kryształ był przezroczysty, jednorodny, o jasno żółtym zabarwieniu, a długość włókna wynosiła około 70mm.

4.2.3. Domieszkowanie GdCOB jonami Nd³⁺ i Eu³⁺

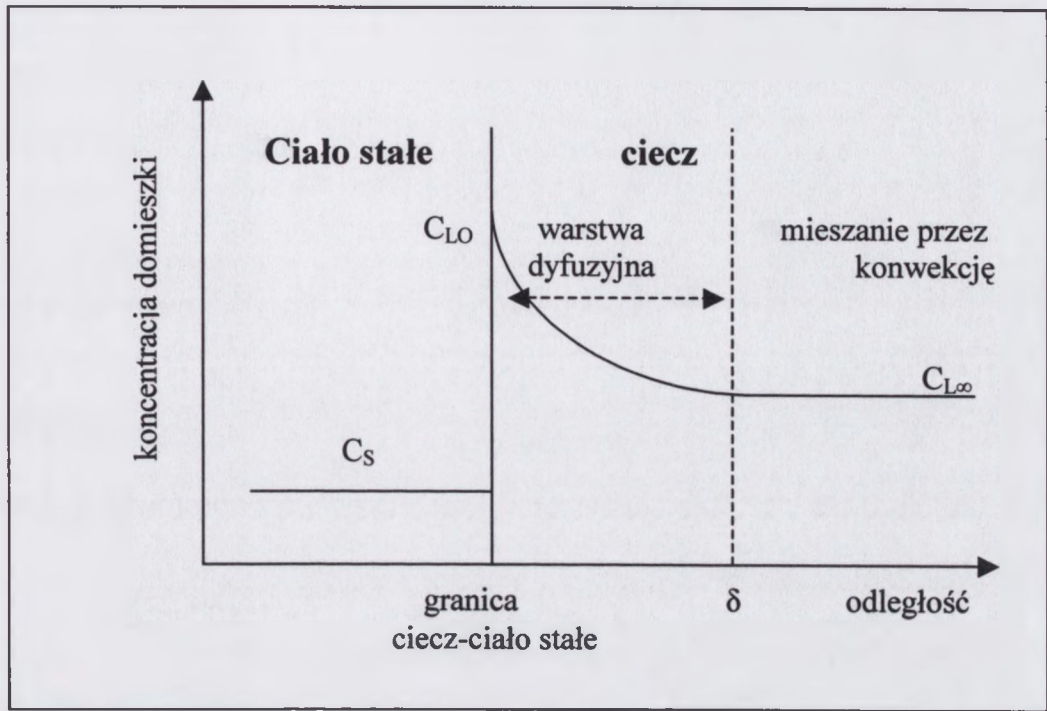
W ramach pracy domieszkowano kryształy dwoma jonami ziem rzadkich : Nd³⁺ oraz Eu³⁺. Jony te powinny wymieniać jony Gd³⁺ w ich pozycji sieciowej, opisanej symetrią C_s. Wprowadzenie europu do kryształu GdCOB miało wyłącznie badawczy cel, gdyż domieszka ta umożliwia uzyskanie informacji o lokalizacji tego jonu w sieci kryształu (szerzej zagadnienie to jest omówione w rozdziale 4.3.2.5.). Neodym zaś, jest podstawowym aktywatorem generującym akcję laserową w kryształach nieliniowych.

Fizyczne efekty towarzyszące procesowi wzrostu kryształu (np. zmiany osiowych i radialnych gradientów temperatury, dynamiczne procesy transportu ciepła i masy itp.) oraz parametry wzrostu (szybkość wzrostu, prędkość obrotowa) określają kształt granicy rozdziału faz [64]. W kryształach tlenkowych o wysokiej temperaturze topnienia front ten jest z reguły wypukły co jest także przyczyną niejednorodnego rozkładu domieszki [69 ,70].

Przygotowując więc próbki o żądanym składzie trzeba wziąć pod uwagę segregację domieszki w procesie wzrostu. Wszystkie metody domieszkowania są oparte na równowagowym rozkładzie domieszek pomiędzy różnymi fazami, co jest wyrażane poprzez wartość równowagowego współczynnika segregacji: $k_0 = C_S / C_L$ (C_S - stężenie domieszki w fazie stałej, C_L- stężenie domieszki w fazie ciekłej) [70].

W realnych warunkach wzrostu, układ jednak nie znajduje się w stanie równowagi. Efektywny współczynnik segregacji opisuje rozkład domieszki w stanie odchylenia od równowagi. Jednowymiarowy model rozkładu domieszki w dwufazowym układzie ciec-ciało stałe, uwzględniający jedynie dyfuzyjny transport masy w tzw. warstwie dyfuzyjnej, opisany po raz pierwszy przez Burtona, Prima i Slichtera (model BPS) [70] przedstawiony jest poglądowo na rysunku 31.

Koncentracja domieszki w otoczeniu kryształu różni się od jej stężenia w pozostałej części roztopu. Powstały gradient stężenia wywołuje dyfuzję domieszki. Kierunek dyfuzji zależy od wartości równowagowego współczynnika segregacji k₀. W przypadku gdy k₀ < 1, koncentracja domieszki przed frontem krystalizacji jest większa niż w pozostałej części roztopu, dyfuzja więc przebiega w kierunku cieczy. Dla k₀ > 1 sytuacja jest odwrotna.



Rys. 31. Rozkład domieszki w w pobliżu rosnącego kryształu dla $k_0 < 1$.

Gdzie: c_{LO} stężenie domieszki na granicy faz, $c_{L\infty}$ - stężenie domieszki w cieczy w dużej odległości od warstwy dyfuzyjnej, c_s - stężenie domieszki w kryształach, δ - grubość warstwy dyfuzyjnej.

Model BPS nie uwzględnia efektów mieszania w warstwie dyfuzyjnej. Przybliżenie to jest uzasadnione w przypadku mieszania prądami konwekcyjnymi, gdyż na granicy faz strumień jest prawie laminarny, w związku z tym transport masy wskutek konwekcji może być w rozważaniach pomijany. W realnych jednak warunkach transport masy w warstwie dyfuzyjnej jest uwarunkowany szybkością obrotów kryształu w procesie jego wyciągania. Zależność grubości tej warstwy od współczynnika dyfuzji, lepkości cieczy i prędkości obrotowej kryształu dla małych szybkości wzrostu (charakterystycznych dla metody Czochralskiego) można opisać poniższym wyrażeniem [71]:

$$\delta = 4D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (17)$$

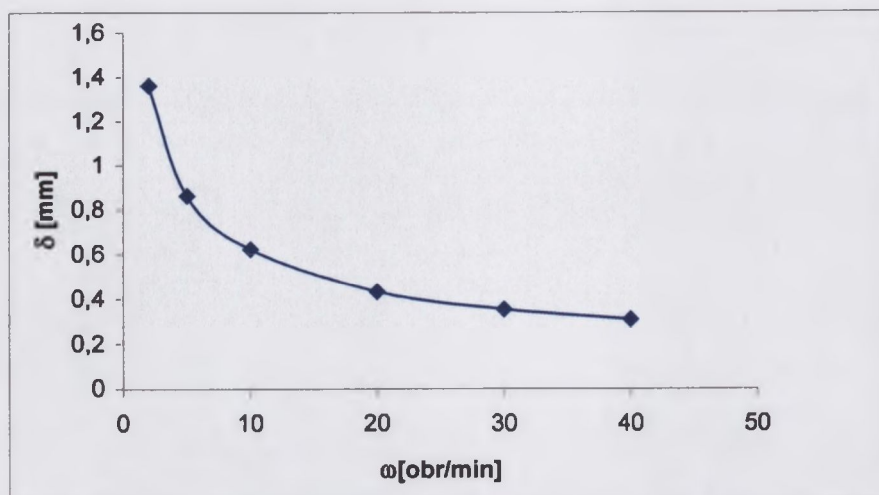
gdzie: δ - grubość warstwy dyfuzyjnej [m]

ω - prędkość kątowna obrotów kryształu [rad/s]

ν - lepkość kinetyczna [m^2/s]

D - stała dyfuzji [m^2/s]

Rysunek 32 ilustruje zależność grubości warstwy dyfuzyjnej od doświadczalnie stosowanych szybkości obrotów w procesie wyciągania monokryształu GdCOB.



Rys. 32. Grubość warstwy dyfuzyjnej w funkcji prędkości obrotowej kryształu w procesie wyciągania.

Przyjęte w obliczeniach wartości liczbowe: $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,
 $\nu = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ [72], ω - wartości doświadczalne.

Użyta w obliczeniach wartość lepkości kinetycznej została przyjęta na podstawie danych literaturowych [72], dotyczących szkieł boranowych dla temperatur bliskich temperaturze topnienia GdCOB. Aktualnie nieznana jest rzeczywista wartość lepkości omawianego związku w temperaturze jego topnienia. Krzywa wskazuje że istnieją trzy obszary zależności $\delta(\omega)$, w przypadku $\omega < 15 \text{ obr/min}$ ze wzrostem ilości obrotów grubość warstwy gwałtownie maleje, dla $15 < \omega < 25$ zależność ta jest nieznaczna, a powyżej 25 obr/min δ nie jest już funkcją ω .

W zmodyfikowanym modelu segregacji domieszki, przedstawionym przez Ostrogorsky'ego i Müllera [71] uwzględniony został transport masy w warstwie dyfuzyjnej poprzez konwekcję i mieszanie mechaniczne. Efektywny współczynnik segregacji domieszki wg cytowanych autorów wyraża się równaniem:

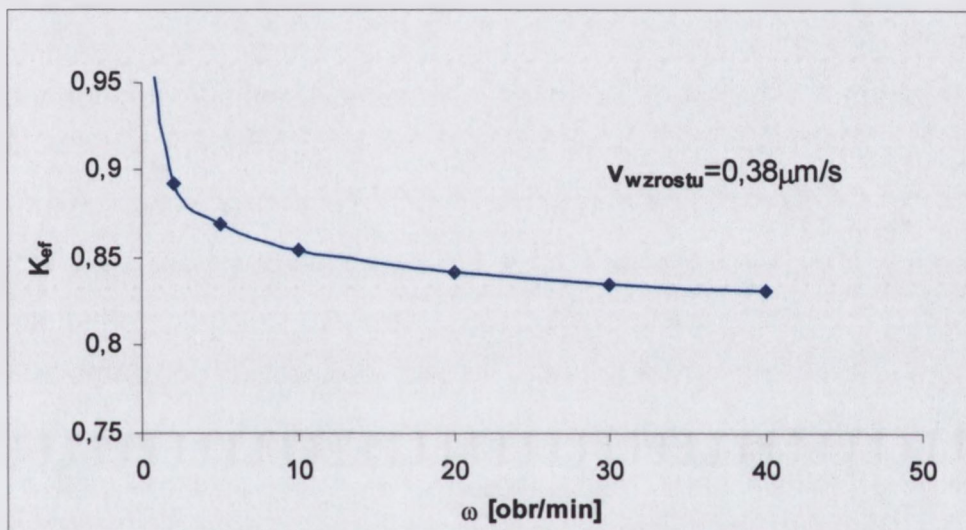
$$k_{ef} = \frac{1 + \frac{2 (\omega D)^{1/2}}{3 V} \left(\frac{D}{\nu} \right)^{2n-1/2}}{1 + \frac{2 (\omega D)^{1/2}}{3 k_0 V} \left(\frac{D}{\nu} \right)^{2n-1/2}} \quad (18)$$

gdzie ν – szybkość wzrostu

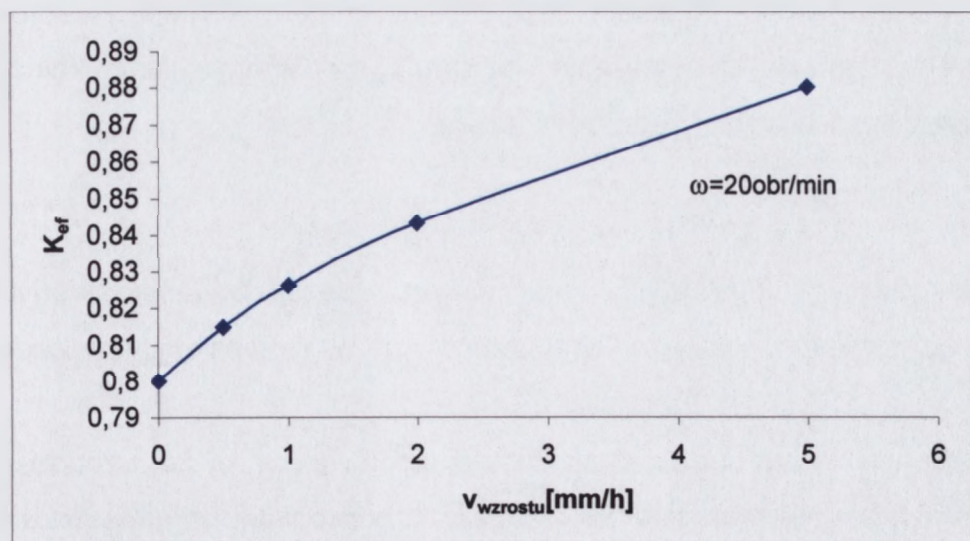
Wartość n występująca w podanym wyżej równaniu, zależy od liczby Schmidta $Sc = \nu/D$, która może się zawierać w przedziale od 1 do ∞ .

Dla przyjętych wartości lepkości i stałej dyfuzji dla kryształu GdCOB wartość $Sc=1 \cdot 10^6$. Według Ostrogorsky'ego i Müllera dla $5 < Sc < 50$ można przyjąć $n = 1/2$, a dla wartości większych $n=1/3$.

Zależność efektywnego współczynnika podziału od szybkości obrotowej, dla wybranej szybkości wzrostu w procesie wyciągania monokryształów GdCOB, pokazano na rysunku 33, natomiast rysunek 34 ilustruje powyższą zależność od szybkości wzrostu przy wybranej ilości obrotów kryształu. Wartość k_0 określono doświadczalnie na podstawie równania Pfanna [73].



Rys. 33. Efektywny współczynnik podziału k_{ef} w funkcji ilości obrotów kryształu w procesie wyciągania GdCOB. Wartość $k_0 = 0,8$.



Rys. 34. Efektywny współczynnik podziału k_{ef} w funkcji szybkości wzrostu kryształu w procesie wyciągania GdCOB dla wybranej szybkości obrotowej $\omega=20$ obr/min.

Zgodnie z zaprezentowanymi zależnościami, najwyższy współczynnik segregacji uzyskuje się przy bardzo małych szybkościach obrotowych i stosunkowo dużych szybkościach wzrostu kryształu.

W praktyce wysoki współczynnik segregacji i jednorodność rozkładu domieszki można uzyskać gdy spełnione są następujące podstawowe warunki:

- utrzymywany jest płaski front krystalizacji w trakcie wzrostu kryształu
- zapewnione są minimalne oscylacje temperatury na granicy faz
- zapewnione są minimalne gradienty stężeniowe w obszarze międzyfazowym.

W przypadku roztopu o wysokiej lepkości (jaką charakteryzują się tlenoborany gadolinowo-wapniowe) uzyskanie frontu krystalizacji o możliwie małej wypukłości oraz minimalnych oscylacji temperatury w warstwie dyfuzyjnej wymaga stosunkowo dużej ilości obrotów [69]. Natomiast, przy zbyt dużej szybkości wzrostu przed frontem krystalizacji powstaje znaczny gradient stężenia domieszki, co skutkuje nadmiernym przechłodzeniem cieczy na granicy faz i może prowadzić do samorzutnego zarodkowania i niejednorodnej segregacji domieszki. Biorąc pod uwagę powyższe względy i wybierając najbardziej kompromisowe rozwiązanie, ustalono następujące parametry procesu monokrystalizacji domieszkowanego GdCOB w metodzie Czochralskiego:

$$\omega \approx 20 \text{ obr/min}; \quad V_{\text{wzrost}} = 1,4 \text{ mm/h} \quad (\text{co odpowiada } 0,38 \mu\text{m/s})$$

Określonej powyżej szybkości wzrostu odpowiada mniejsza szybkość wyciągania, ze względu na obniżanie się poziomu cieczy w tyglu, która zależy od relacji pomiędzy średnicą tygla i średnicą kryształu.

4.2.3.1. Domieszkowanie neodymem

W prowadzonych doświadczeniach zakres domieszkowania neodymem zawierał się w granicach od 1 do 12% atomowych w odniesieniu do gadolinu ($0,44 \times 10^{20}$ jonów/cm³ + $5,24 \times 10^{20}$ jonów/cm³).

Stężenie domieszki badano metodą spektroskopii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym ICP-OES. W metodzie tej rozpuszczona próbka jest umieszczana w plazmie. Wzbudzone atomy emitują fotony o długości charakterystycznej dla danego pierwiastka, rejestrowane przez optyczne spektrometry. Wysoka temperatura zapewnia ostre linie emisyjne dla większości pierwiastków. Badania przeprowadzono

na spektrometrze emisyjnym JY-138 „Ultrace” firmy „Jobin Yvon” z generatorem 40,68 MHz.

Doświadczalnie uzyskane współczynniki segregacji domieszki neodymu pokazano w tabeli 8.

Tabela 8. Współczynnik segregacji domieszki Nd w kryształach GdCOB otrzymanych metodą Czochralskiego na podstawie analizy ICP.

Kolejny nr. próbki	C_L at [%]	C_L wag [%]	C_s at [%]	C_s wag [%]	k_{ef}
1	1	0,28	0,95	$0,27 \pm 0,01$	0,95
2	4	1,136	3,95	$1,13 \pm 0,06$	0,98
3	7	1,983	6,85	$1,94 \pm 0,10$	0,97
4	12	3,404	11,66	$3,30 \pm 0,15$	0,97

Gdzie C_L at - wyjściowe stężenie Nd, wyrażone w procentach atomowych (roztop)
 C_L wag – wyjściowe stężenie Nd wyrażone w procentach wagowych (roztop)
 C_s -stężenie Nd w kryształach.

Efektywny współczynnik segregacji domieszki dla $k_0 < 1$ zawiera się zawsze w zakresie $k_0 < k_{ef} < 1$. W warunkach prowadzonych eksperymentów k_{ef} dla jonu Nd w kryształach GdCOB, otrzymanych metodą Czochralskiego, jest bliski jedności. Wartość współczynnika właściwie nie zależy od stężenia domieszki w roztopie. Uzyskane rezultaty potwierdziły trafność zastosowanych parametrów procesu monokryształizacji. Wartość doświadczalnego współczynnika podziału jest wyższa niż wyliczona dla wybranych parametrów wzrostu (rys 33, 34). Wydaje się, że wyjaśnienie tej rozbieżności jest związane z uproszczonymi założeniami w teoretycznych rozważaniach przyjętych w wyprowadzeniu równania Ostrogorsky”ego i Müllera (np. nie uwzględnienia się we wzorze (19) na stałą k_{ef} wzajemnych relacji promieni domieszki i atomów tworzących bazową matrycę).

Interesującym było także sprawdzenie rozkładu domieszki wzdłuż poprzecznego przekroju kryształu. W związku z tym wykonano badania mikroanalizy rentgenograficznej EDS (szerzej o metodzie w rozdziale 4.3.1) kryształu GdCOB z zawartością Nd równą 12%at. Wzajemne stosunki pierwiastków w czterech punktach pomiarowych wzdłuż średnicy płytki przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Wzajemny stosunek pierwiastków w monokryształe GdCOB z domieszką Nd (12%at.) określony w badaniu EDS.

Pierwiastki	Stos at*.	Wzajemny stosunek pierwiastków w różnych punktach pomiarowych			
		l= -8,3mm	Obszar centralny	l=+4,3mm	l=+8,7mm
Ca:Gd	4,54	4,44	4,61	4,47	4,50
Ca:Nd	33,3	39,9	34,62	38,76	37,17
Ca:(Nd,Gd)	4,00	3,99	4,07	4,00	4,02
Gd:Nd	7,33	8,38	7,55	8,67	8,24

*- zawartość wynikająca ze stechiometrii, l—odległość od środka próbki, średnica próbki – 20 mm, szacowana dokładność pomiaru 10%

Przedstawione dane wskazują, że stosunek Ca do sumy Nd i Gd jest stały i zgodny ze stechiometrią (w granicach błędu pomiarowego) przy czym, zawartość Nd jest nieco mniejsza od wartości zadanej (wartość Ca : Nd jest w każdym przypadku większa od wartości wynikającej ze stechiometrii), co jest zgodne z określonym w badaniach ICP współczynnikiem podziału jonów Nd. Ponadto z danych tabeli wynika, że neodym rozkłada się niejednorodnie, w obszarze poza centrum próbki zawartość Nd jest mniejsza w porównaniu z częścią centralną.

4.2.3.2. Domieszkowanie europem

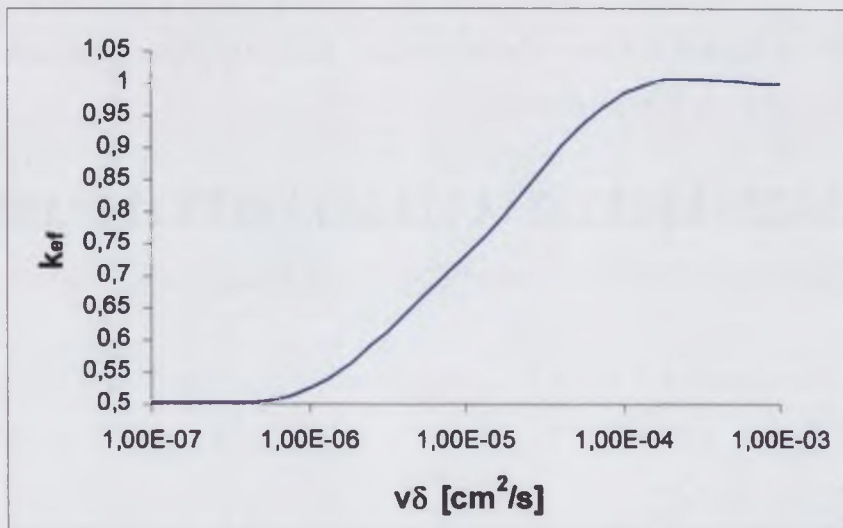
W prowadzonych badaniach zakres domieszkowania europem zawierał się w zakresie od 1 do 4%at. ($0,425 \times 10^{20}$ jonów/cm³ ÷ $1,75 \times 10^{20}$ jonów/cm³). Domieszkowanie jonami europu, jak już wcześniej wspomniano, wykonywano w celu zbadania struktury tlenoboranu gadolinowo-wapniowego, dlatego też GdCOB:Eu³⁺ otrzymywano także szybszą i bardziej ekonomiczną metodą mikrowyciągania. W tej technice w procesie wzrostu nie stosuje się obrotów kryształu. Dlatego też, model Ostrogorsky'ego i Müllera nie może być wykorzystany do szacowania współczynnika segregacji domieszki. W tym przypadku należy odwołać się do teorii BPS, zgodnie z którą współczynnik segregacji jest określony przez wyrażenie [70]:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(\frac{-V\delta}{D}\right)} \quad (19)$$

Gdzie: δ - grubość warstwy dyfuzyjnej, D – stała dyfuzji [m^2/s],

v - szybkość wzrostu kryształu.

Wykres zależności k_{ef} od iloczynu $V\delta$ pokazano na rysunku 35. W metodzie mikrowyciągania standardowe szybkości wzrostu są rzędu 0,1 – 10 mm/min, grubość warstwy dyfuzyjnej δ jest uwarunkowana długością kapilary i wynosi 2-3 mm. Stąd wartość $v\delta$ w tym przypadku jest rzędu 10^{-5} - 10^{-3} cm^2/s . Z wykresu wynika, że w przeciwieństwie do metody Czochralskiego, w metodzie mikrowyciągania szybkość wzrostu jest parametrem decydującym o k_{ef} .



Rys. 35. Współczynnik segregacji k_{ef} w funkcji szybkości wzrostu i grubości warstwy dyfuzyjnej ($v\delta$) dla metody mikrowyciągania.

$$D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, k_0 = 0,8.$$

Stężenie domieszki Eu zmierzono metodą ICP i obliczono współczynnik segregacji. Badania przeprowadzono dla kryształów wyciąganych z szybkością 0,5 mm/min oraz 1mm/min. Otrzymane wyniki przedstawia tabela 10.

Tabela 10. Stężenie Eu w kryształach GdCOB otrzymanym metodą mikrowyciągania z roztopu o zawartości domieszki- 4%at.

próbka GdCOB:Eu ³⁺	C _s wag [%]	C _s at [%]	k
V _{wzr} - 0,5mm/min	1,10 ± 0,05	3,69	0,92
V _{wzr} - 1mm/min (początek kryształu)	1,14 ± 0,05	3,82	0,96
V _{wzr} -1mm/min (koniec kryształu)	1,16 ± 0,05	3,89	0,97

Współczynnik k_{ef} zgodnie z cytowanymi teoretycznymi modelami segregacji domieszki, rośnie ze wzrostem $V_{wzrostu}$ monokryształu. Otrzymane doświadczalnie wartości k_{ef} są zgodne z modelem BPS. W przypadku metody mikrowyciągania grubość warstwy dyfuzyjnej jest jednoznacznie określona, stąd zgodność danych eksperymentalnych z teoretycznymi. Natomiast w metodzie Czochralskiego dokładne zdefiniowanie tej grubości jest niemożliwe, stąd rozbieżność pomiędzy współczynnikiem obliczonym i praktycznie uzyskanym.

Określono również współczynnik segregacji europu w kryształach otrzymanych metodą Czochralskiego. Wartość tego współczynnika jest bardzo zbliżona do wartości otrzymanych dla domieszki neodymu i wynosi 1,01.

Z przeprowadzonych badań wynika, że jony Nd i Eu łatwo wbudowują się w sieć matrycy GdCOB, a współczynnik podziału w zastosowanych warunkach wzrostu zawiera się w granicach 0,95 - 1.

4.3. Własności otrzymanych monokryształów GdCOB.

4.3.1. Skład ilościowy monokryształu GdCOB

Skład ilościowy otrzymanych monokryształów badano trzema metodami. Najwyższą dokładność (ok. 0,5%) oznaczania zawartości poszczególnych pierwiastków zapewnia metoda spektroskopii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym ICP-OES (metoda ta została opisana w rozdziale 4.2.3.). Zastosowanie tej techniki analitycznej daje odpowiedź o wzajemnym stosunku wapnia, gadolinu, neodymu i boru (tlen nie jest uwzględniany) w całej objętości analizowanej próbki.

Informacje o punktowym stężeniu poszczególnych składników uzyskano wykorzystując metodę mikrorentgenografii EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) oraz spektroskopię fotoelektronową XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Badanie mikrorentgenowskie przeprowadzono w Centrum Badań Wysokociśnieniowych Polskiej Akademii Nauk w Warszawie na mikroskopie skaningowym LEO1530, z mikroanalizatorem rtg Oxford Link ISIS 200. Mikroskop jest wyposażony w detektor Si-Li z okienkiem polimerowym (ATW), oraz katodę Shottky'go (ciepła emisja polowa). Należy on do klasy "low energy and high resolution". Dokładność oznaczania składu powyższą metodą jest mniejsza niż w metodzie ICP i nie ma możliwości rejestracji lekkich pierwiastków, w naszym przypadku dotyczy to boru. Natomiast analiza XPS pozwala na oznaczenie wszystkich pierwiastków wchodzących w skład kryształu. W metodzie tej próbka jest naświetlana niskoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim, które powoduje fotojonizację atomów. Szczególnie interesujące jest widmo elektronów pochodzących z rdzenia atomu, gdyż nie biorą one udziału w wiązaniach chemicznych. Energia wiązania (binding energy) każdego elektronu jest charakterystyczna dla danego pierwiastka i każdy pik rejestrowanego widma charakteryzuje określony poziom elektronowy danego pierwiastka. Na podstawie badań XPS definiuje się względne relacje pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami próbki.

Widma XPS (badania przeprowadzono we współpracy z prof. E. Talik z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego) otrzymano przy użyciu spektrometru PHI 5700 z monochromatycznym źródłem promieniowania rentgenowskiego $Al_{K\alpha}$ (1486,6eV). Fotoelektrony emitowane z powierzchni o średnicy 0,8 mm były

rejestrowane z rozdzielczością energetyczną około 0,3eV. Pomiary wykonywano w warunkach ultra - wysokiej próżni 10^{-8} Pa.

Otrzymane wyniki analizy ICP niedomieszkowanych kryształów przedstawiono w tabeli 11. Podano w niej zawartość pierwiastków Ca, Gd i B, wyrażoną w procentach wagowych oraz stosunek atomowy pierwiastków.

Tabela 11a. Skład procentowy GdCOB (%wag) określony metodą ICP.

Pierwiastek	Zawartość [%] _{wag}	Rodzaje próbek	
		A/ p/k	B
Ca	45,812	46,28/45,96±1,0	45,89±1,0
Gd	44,923	44,83/45,20±0,6	45,04±0,6
B	9,264	8,88/8,87±0,1	9,05±0,13

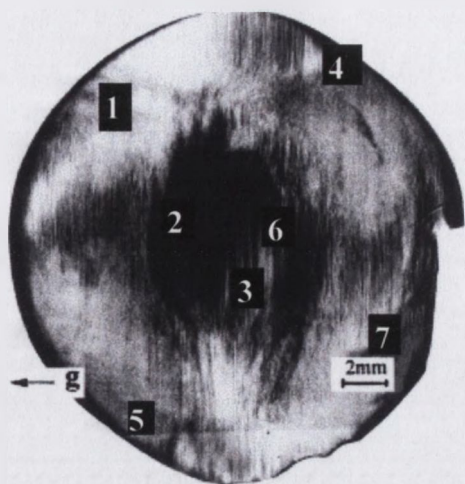
Dane dotyczą monokryształów otrzymanych z wsadu przygotowanego metodą syntezy w fazie stałej
 *- zawartość wynikająca ze stechiometrii:
A- proces wzrostu sterowany automatycznie; tygiel o $\Phi = 100\text{mm}$;
p dane dotyczące pierwszej fazy wzrostu; **k** - dane dotyczące końcowej fazy wzrostu
B- proces wzrostu przy stałej mocy; tygiel o $\Phi = 100\text{mm}$;

Tabela 11b. Stosunek atomowy poszczególnych składników

Pierwiastek	Stosunek atomowy	Rodzaje próbek	
		A/ p/k	B
Ca/Gd	4	4,04/3,98	4
B/Gd	3	2,88/2,84	2,93

Wzajemny stosunek poszczególnych składników w próbkach pobranych z początkowej i końcowej części monokryształu (próbka A) był zbliżony i zgodny ze stechiometrią związku. Natomiast stosunek atomowy jonów Gd i Ca jest zgodny ze wzorem chemicznym związku, niezależnie od procesu z którego pochodziła badana próbka.

W celu sprawdzenia jednorodności składu stechiometrycznego w różnych miejscach płaszczyzny przekroju poprzecznego kryształu wykonano badania EDS. Analizowano płytkę o orientacji prostopadłej do kierunku wzrostu (010) w różnych jej punktach, położenie których zaznaczono na rysunku 36. Stosunek atomów wapnia do gadolinu w mierzonych punktach zebrano w tabeli 12.



Rys.36. Obraz topograficzny badanej próbki. Położenie punktów pomiarowych w badaniu EDS.

Tabela 12. Stosunek jonów Ca: Gd w kryształ GdCOB określony metodą EDS.

Punkt pomiarowy	Ca:Gd
1 -brzeg	3,856
4 -brzeg	4,051
7 -brzeg	3,847
5 -brzeg	3,888
2 -środek	3,716
3 -środek	3,986
6 -środek	4,000
średnia	3,901

Rozkład atomów wapnia i gadolinu podlega wahaniom, które są niezależne od analizowanego obszaru. Nie stwierdzono zmian tego stosunku w obszarze rdzenia i pozardzeniowym. Natomiast średnia wartość Ca : Gd jest zgodna ze stechiometrią związku.

Badania XPS wykonano na próbkach pozyskanych z monokryształów wykonanych z wsadu przygotowanego metodą ceramiczną oraz metodą zol-żel. Wyliczony skład atomowy przedstawiono w tabeli 13.

Tab. 13. Skład atomowy GdCOB określony metodą XPS.

GdCa ₄ O(BO ₃) ₃	Skład chemiczny			
	Ca	Gd	B	O
Obszar centralny*	3.8	1.0	2.9	10.3
Obszar zewnętrzny*	3.8	1.1	3.0	10.1
Obszar centralny**	4,0	1,0	3,0	10,0
Obszar zewnętrzny**	3,9	1,1	3,0	10,0

* - monokryształ z materiału wyjściowego otrzymanego metodą ceramiczną
 ** - monokryształ z materiału wyjściowego otrzymanego metodą zol-żel
 Błąd pomiaru - 10%

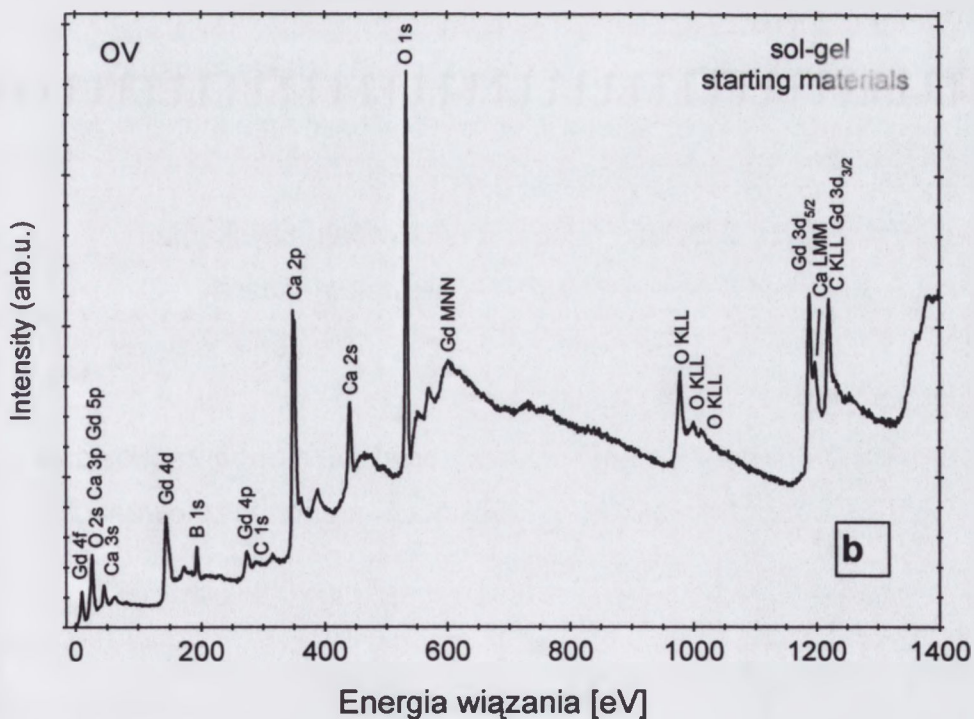
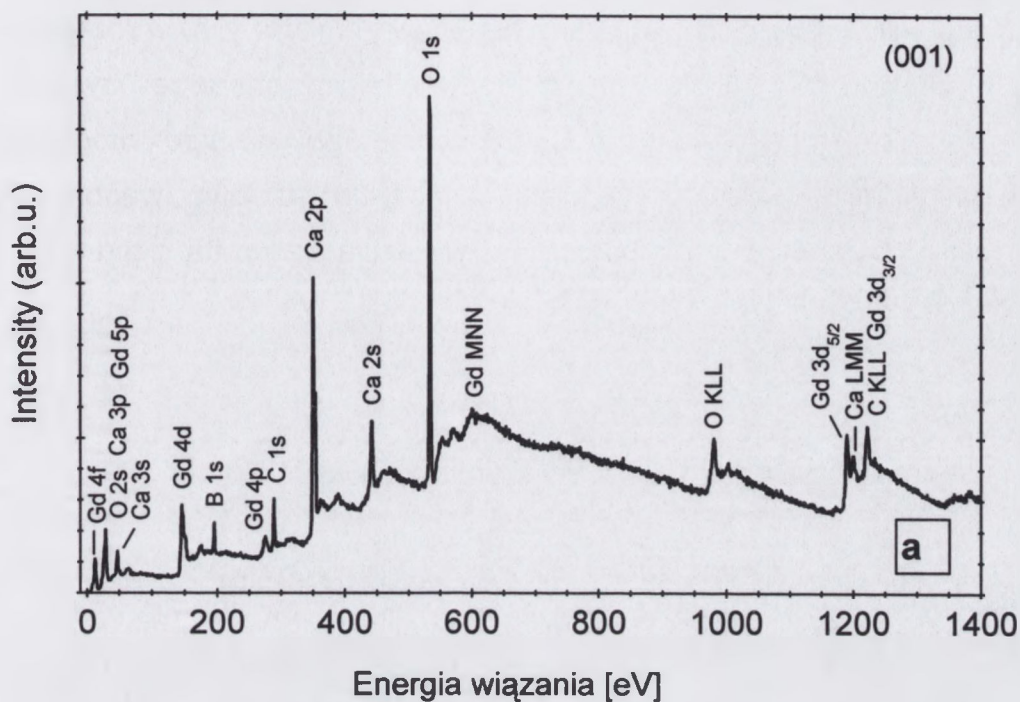
Wyniki dotyczące zawartości poszczególnych składników w badanych monokryształach GdCOB w metodzie XPS są zgodne z rezultatami uzyskanymi przy pomocy innych metod i potwierdzają stechiometryczny skład kryształów, niezależnie od metody przygotowania materiału wsadowego.

Rodzaj i zawartość zanieczyszczeń w otrzymanym materiale krystalicznym w zależności od rodzaju wyjściowego wsadu oceniano na podstawie widm XPS (rysunek 37).

W obu prezentowanych widmach zarejestrowano linie wskazujące na obecność w analizowanym materiale atomów węgla (energie wiązania 320 eV i 1240 eV).

Źródłem wykrytego w badaniu węgla może być zarówno środowisko w jakim hoduje się kryształ (zawartość powietrza w komorze roboczej jest rzędu $5 \times 10^{-4}\%$ [74]) jak i może pochodzić z materiałów wyjściowych stosowanych do syntezy wsadu i z niecałkowitej ich syntezy. Mniejszą jego zawartość stwierdzono w próbce wykonanej ze wsadu przygotowanego metodą zol-żel. Prawdopodobnie w tym przypadku obecność węgla wynika tylko z adsorpcji powierzchniowej w trakcie wzrostu, a jednofazowość produktu wyjściowego zapewnia mniejszy poziom zanieczyszczeń niż w metodzie syntezy w fazie stałej.

Prezentowane widma nie wykazały obecności innych zanieczyszczeń.



Rys. 37. Widmo XPS kryształu GdCOB

- monokryształ otrzymany ze wsadu przygotowanego metodą syntezy w fazie stałej,
- monokryształ otrzymany ze wsadu przygotowanego metodą zol-żel.

Przeprowadzone analizy składu ilościowego trzema różnymi metodami dały zbliżone wyniki i potwierdziły zgodność stechiometrii kryształu ze składem materiału wsadowego. Nie stwierdzono różnic (w granicach błędów pomiarowych) w rozkładzie poszczególnych pierwiastków w centralnym i zewnętrznym obszarze kryształu. Nieznaczne zmiany wzajemnego stosunku Ca/Gd w objętości kryształu mogą być związane z podstawianiem atomów gadolinu w pozycje sieciowe wapnia lub odwrotnie. Kryształy wykonane z nanoproszków wykazują całkowitą zgodność z założoną stechiometrią.

4.3.2. Strukturalne defekty kryształów GdCOB

Realną strukturę uzyskanych monokryształów GdCOB (czystych i domieszkowanych) oceniano wykonując następujące badania:

- a* - dyfrakcyjną analizę rentgenowską (metoda Bonda) na podstawie której określono stałe sieci,
- b* - trawienie chemiczne, ujawniające dyslokacyjne defekty struktury,
- c* - projekcyjną topografię rentgenowską, wyniki której dają informację o rozkładzie defektów w całej objętości kryształu,
- d* - wysokorozdzielczą dyfrakcję rentgenowską w celu uzyskania ilościowych danych o dezorientacji sieci krystalograficznej,
- e* - synchrotronową analizę rentgenowską w celu określenia krzywej „rocking curve”,
- f* – spektroskopowe mające na celu określenie stanu nieuporządkowania atomów (Ca/Gd) i ich lokalizacji w kryształach niedomieszkowanych i aktywowanych jonami ziem rzadkich.

4.3.2.1. Stałe sieciowe matrycy GdCOB

Stałe sieci wyznaczano metodą Bonda na dyfraktometrze 4-ro kołowym „Kuma-Diffraction”, wyposażonym w detektor scyntylacyjny Si[Li]. Źródłem promieniowania była lampa CuK_α o średniej długości fali $\lambda_\alpha=1,5418\text{Å}$. Stałe sieci wyliczono korzystając z wartości kąta Bragga dla wysokokątowych pików dyfrakcyjnych. Wyznaczone wartości porównano z danymi literaturowymi otrzymanymi dla

monokryształów uzyskanych metodą z wysokotemperaturowych roztworów (HTS, „flux”) i metodą Czochralskiego. Wyniki przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Stałe sieci monokryształów GdCOB.

Próbka	Stałe sieci				
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Kąt β [$^{\circ}$]	V [Å ³]
GdCOB _{część centralna krysz.} ^(a)	8,095(4)	16,016(9)	3,558(1)	101,271	452,48
GdCOB ^(b)	8,095(6)	16,014(6)	3,558(2)	101,253	452,37
GdCOB IChON [5]	8,104	16,030	3,558	101,30	453,4
GdCOB Crimatec [15]	8,078	15,981	3,552	101,30	449,7

^(a) kryształ otrzymany metodą Czochralskiego (próbka ITME o orientacji (010))
^(b) kryształ otrzymany metodą mikrowyciągania (ITME)
IChON – Instytut Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Moskwa: kryształ uzyskany met. „flux”
Crimatec – kryształ otrzymany metodą Czochralskiego

Z danych tabeli wynika, że stałe sieci kryształów otrzymanych metodą Czochralskiego i mikrowyciągania są jednakowe i mieszczą się w przedziale wartości uzyskanych w innych ośrodkach.

Zastępowanie jonów gadolinu jonami neodymu o większym promieniu jonowym powoduje wzrost stałych sieci, co stwierdzono wykonując pomiary dla monokryształów NdCa₄O(BO₃)₃. W ich wyniku otrzymano następujące wartości:

$$a = 8,116 \text{ Å}, \quad b = 16,035 \text{ Å}, \quad c = 3,595 \text{ Å}, \quad \beta = 101,40^{\circ}, \quad V = 458,6 \text{ Å}^3$$

4.3.2.2. Defekty struktury ujawniane trawieniem chemicznym

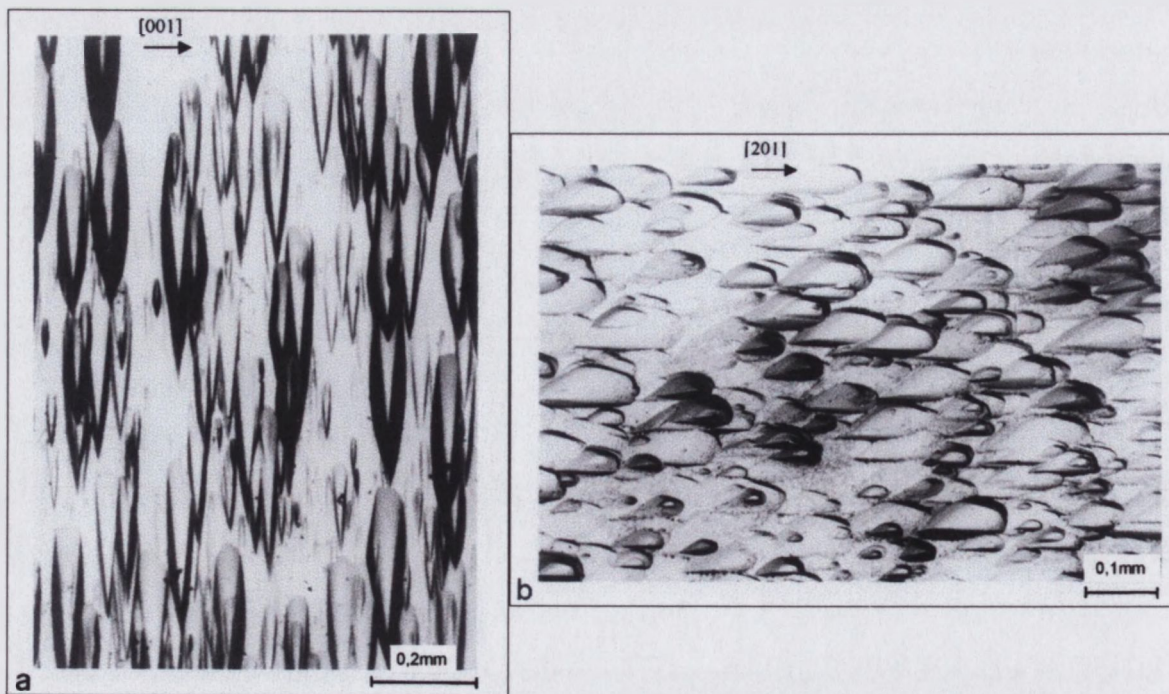
Technika trawienia jest jedną z podstawowych metod wykrywania dyslokacji, pozwala ona także na zdefiniowanie etapu technologicznego w którym powstał dany typ defektów.

Podstawowymi czynnikami generującymi dyslokacje są naprężenia, inkluzje, luki i pęcherze. W przypadku GdCOB, anizotropia współczynników rozszerzalności cieplnej i gradienty temperatury w trakcie wzrostu kryształu wywołują naprężenia, które w procesie relaksacji inicjują powstawanie dyslokacji. Stosunkowo duża lepkość roztopu sprzyja powstawaniu luk i pęcherzy, które mogą być źródłem dyslokacji w swoim otoczeniu.

Trawienie chemiczne przebiega z różną prędkością, zależną od stopnia zdefektowania danego obszaru. W celu określenia gęstości i rodzaju defektów na poszczególnych ścianach krystalograficznych (100), (010) oraz (001), trawione próbki przygotowywano w kształcie prostopadłościanów o krawędziach równoległych do trzech osi krystalograficznych. Wszystkie powierzchnie próbek były wstępnie wypolerowane.

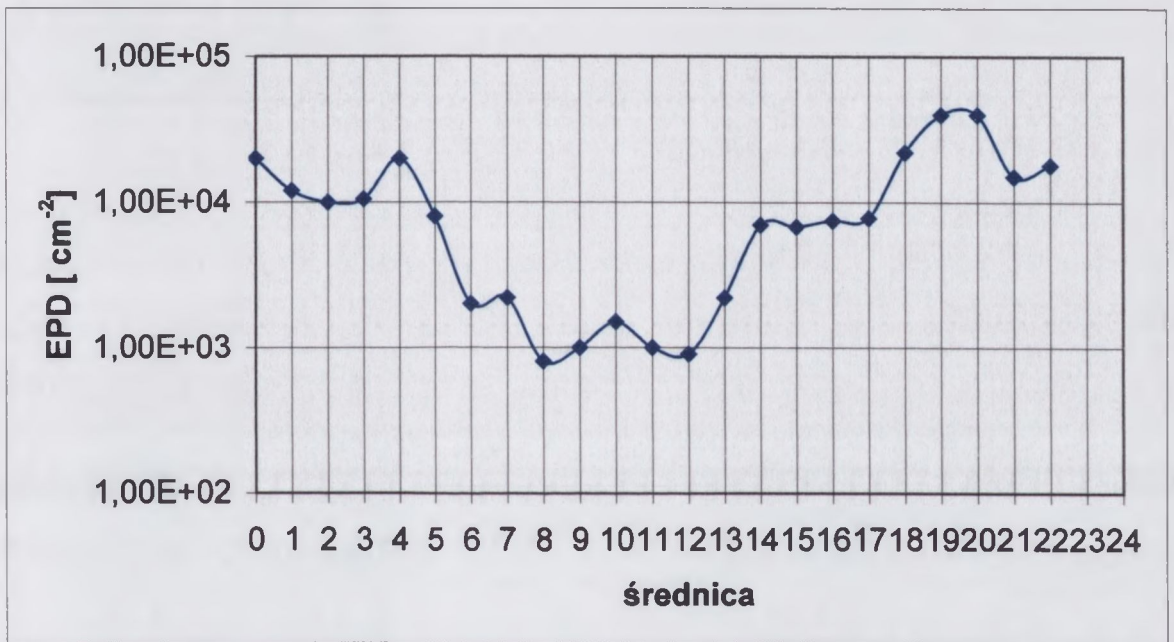
Trawienie prowadzono w 4% roztworze kwasu solnego w temperaturze pokojowej. Efekt trawienia zilustrowano na rysunku 38.

Kształt wytrawionych jamek jest uzależniony od płaszczyzny krystalograficznej. Na płaszczyźnie (100) mają one deltoidalny kształt, a kierunek ich dłuższej osi jest prostopadły do [001]. Natomiast jamki na płaszczyźnie (010) nie posiadają osi symetrii, co może wynikać z niskiej symetrii kryształu, lub też z nachylenia kierunku dyslokacji w stosunku do badanej powierzchni [36]. W przypadku płaszczyzny (001) proces trawienia nie ujawnił obecności jamek. Zgodnie z powszechnie przyjętą klasyfikacją płaszczyzn [75] można sądzić po obserwowanych efektach trawienia, że płaszczyzna (001) należy do klasy K (kinked)-załamowa czyli charakteryzuje się mikrochropowatością w skali atomowej, natomiast płaszczyzny (100) i (010) należą do klasy F (flat)-gładka i S (stepped)-schodkowa.



Rys. 38. Jamki trawienia a) na płaszczyźnie (100); b) na płaszczyźnie (010).
Trawienie 4% r-r HCl, czas 2 min, temperatura pokojowa.

Rozkład gęstości jamek trawienia wzdłuż przekroju poprzecznego monokryształu pokazany jest na rysunku 39. Gęstość ta w części centralnej próbki jest rzędu $10^3/\text{cm}^2$, natomiast w części brzegowej wzrasta do wartości ok. $3 \times 10^4/\text{cm}^2$. Taki rozkład gęstości jamek wskazuje, że generacja dyslokacji jest wynikiem naprężeń cieplnych opisanych modelem von Misesa [76], zgodnie z którym



Rys. 39. Gęstość jamek trawienia wzdłuż próbki wyciętej prostopadle do kierunku wzrostu.

naprężenia w czasie wzrostu kryształu są maksymalne na jego zewnętrznych powierzchniach i przy powierzchni granicznej: ciało stałe - ciecz.

Bezpośrednio po oderwaniu kryształu od cieczy naprężenia cieplne w jego końcowym fragmencie są bardzo duże, a w pozostałej części rozkład naprężeń staje się bardziej równomierny [66]. Dlatego operacja odrywania generuje dyslokacje głównie w dolnej części kryształu.

Podsumowując, można stwierdzić, że defekty ujawnione w metodzie trawienia (opisane na wykresie rys. 39) powstały przede wszystkim w trakcie wyciągania kryształu, a nie w czasie pierwszego etapu studzenia.

4.3.2.3. Rozkład zdefektowania określany metodą projekcyjnej topografii rentgenowskiej

Obraz otrzymywany w metodzie transmisyjnej topografii projekcyjnej Langa jest mapą zmian natężenia wiązki promieniowania rentgenowskiego, ugiętej pod kątami Bragga i pochodzącej z całej objętości próbki. Natężenie wiązki ugiętej jest różne dla idealnej i zdeformowanej struktury, co w efekcie daje dyfrakcyjne kontrasty. Metoda umożliwia więc badanie defektów strukturalnych związanych z niejednorodnością sieci krystalicznej. Badania te przeprowadzone były we współpracy z Instytutem Fizyki Doświadczalnej UW (prof. M.Lefeld-Sosnowska i mgr E.Wierzbicka).

Topogramy uzyskiwano przy użyciu promieniowania $\text{MoK}\alpha_1$, z laboratoryjnego źródła promieniowania X. Obrazy rejestrowano na płytach jądrowych z emulsją L4 o grubości 50 μm .

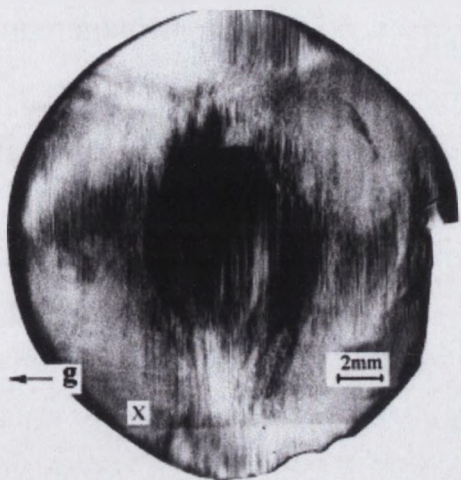
W celu pełnej obserwacji rozkładu defektów w całej objętości kryształu topogramy wykonywano dla powierzchni prostopadłych i równoległych do kierunku wzrostu kryształu. Ujawnienie różnych typów defektów strukturalnych uzyskiwano przy zastosowaniu refleksów ugiętych na poszczególnych płaszczyznach struktury krystalograficznej.

Pokazane niżej obrazy są pozytywami, a zacernione obszary odpowiadają dużemu natężeniu promieniowania X.

W przypadku powierzchni prostopadłych do kierunku wzrostu kryształu, topogramy ujawniły różnice strukturalne, uwarunkowane metodyką monokrystalizacji i wykazały defekty w postaci dyslokacji liniowych, oraz dyslokacji o dużym kącie nachylenia do powierzchni (punkty oznaczone przez x, rys. 40).

Obrazy topograficzne próbek o orientacji (010) z kryształów otrzymanych przy periodycznych wahaniach temperatury o amplitudzie rzędu 15K (spowodowanych sterowaniem automatycznym) pokazano na rysunkach 40 i 41. Powyższe topogramy uzyskano wykorzystując różne refleksy dyfrakcyjne.

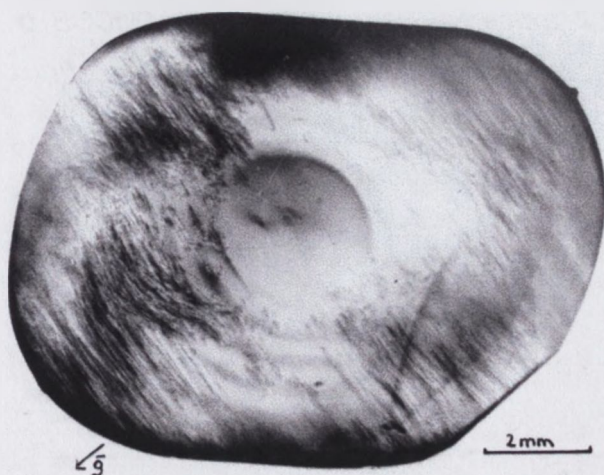
Obraz próbki z rys. 40 wykazuje znaczne jej zdefektowanie. Długie liniowe kontrasty prostopadłe do kierunku [100] są prawdopodobnie dyslokacjami. W części centralnej próbki widoczny jest ciemniejszy obszar o średnicy 3-4 mm. Również topogram na rys. 41 ujawnia istnienie centralnego obszaru wokół którego



Rys.40. Topografia transmisyjna kryształu GdCOB otrzymanego przy automatycznym sterowaniu. Refleks 400, próbka o orientacji (010), grubość próbki 300 μm



Rys.41. Topografia odbiciowa kryształu GdCOB otrzymanego przy automatycznym sterowaniu mocą. Refleks 2 14 0, grubość próbki 360 μm , orientacja (010).



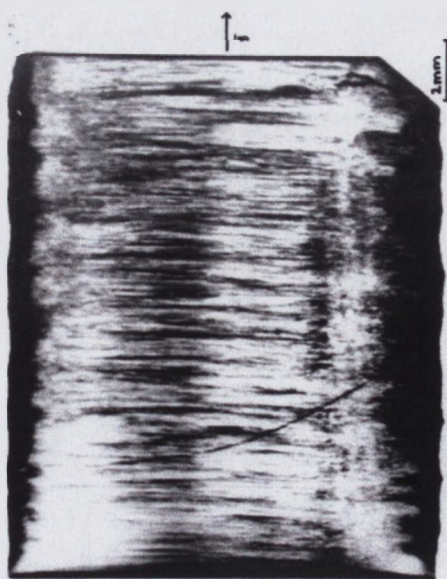
Rys.42. Topografia transmisyjna GdCOB o orientacji (010), prostopadłej do kierunku wzrostu, refleks 400, grubość próbki 300 μm . Próbkę z kryształu wyciągano przy stałej mocy.

widac koncentryczne linie ciemnych kontrastów. Są to obszary o różnych parametrach sieciowych co wywołuje zmiany natężenia wiązki promieniowania padającego na kliszę. Prawdopodobnie związane jest to z segregacją atomów w procesie wzrostu. Atomy wbudowują się w sieć rosnącego kryształu niejednorodnie, powodując lokalne zmiany zawartości poszczególnych składników. Ta nieprawidłowość w rozkładzie składników zmienia parametry sieci. Efekt ten uwidacznia się w postaci pierścieni segregacyjnych. Na rysunku 41 widoczne są również dyslokacje w postaci ciemnych punktów, szczególnie w obszarze poza rdzeniem.

Kryształy otrzymywane w procesie technologicznym, sterowanym komputerowo, czyli w warunkach długookresowych periodycznych wahań temperatury, wykazywały znaczną gęstość dyslokacji w centralnej - rdzeniowej części kryształu (rys.40). Zakłócenia wzrostu na froncie krystalizacji (omawiane w punkcie 4.2.1.) generowały dyslokacje w całej objętości kryształu i powodowały zwiększoną niejednorodność w rozkładzie atomów (pierścienie segregacyjne).

W procesach monokrystalizacji prowadzonych przy stałej mocy (rys. 42), rozkład defektów w objętości kryształu różni się od wyżej zaprezentowanego. W tym przypadku gęstość defektów jest najmniejsza w obszarze centralnym kryształu, a pierścienie segregacyjne są dużo mniej widoczne.

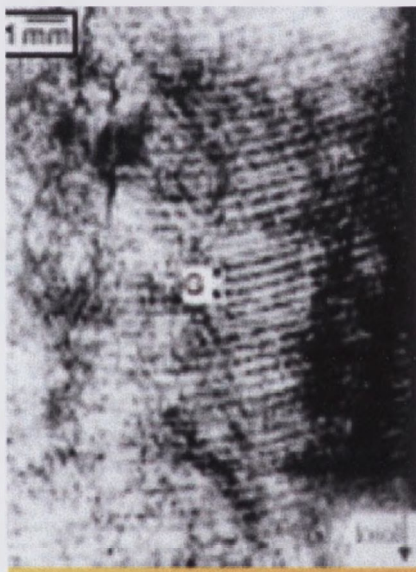
Topogramy powierzchni równoległych do kierunku wzrostu kryształu ujawniają również efekty powstające w wyniku niestabilnego termicznie procesu monokrystalizacji (rys 43).



Rys. 43. Topografia transmisyjna próbki GdCOB o orientacji (001) wyciętej wzdłuż kierunku wzrostu. Refleks (060). Kryształ otrzymany przy automatycznym sterowaniu.

Widoczne są tu periodyczne zafalowania średnicy i skorelowane z nimi wiązki dyslokacji o największej gęstości w obszarze centralnym. Obraz ten potwierdza obserwacje uzyskane z topogramów próbek prostopadłych do kierunku wzrostu. Taki obraz dyslokacji jest charakterystyczny dla kryształów wykazujących zafalowania średnicy (porównaj rys. nr 21, rozdział 4.2.1.1).

W przypadku kryształów otrzymanych przy stałej mocy nie obserwuje się większych skupisk dyslokacji (topogram wykonany dla próbek wyciętych wzdłuż kierunku wzrostu – rys. 44). Ujawniają się natomiast mikrosegregacje składu, które odzwierciedlają schodkowy kształt frontu krystalizacji [77]. Ułożone prostopadle do kierunku wzrostu striacje wywołane są periodycznymi, kilkunastosekundowymi wahaniami temperatury.



Rys.44. Topogram transmisyjny GdCOB otrzymanego w procesie prowadzonym przy stałej mocy (stabilnej temperaturze), refleks (400), orientacja próbki (001), grubość próbki 250 μm .

Reasumując, badania topografii transmisyjnej wykazały różny stopień zdefektowania struktury w obszarze centralnym i pozostałej części kryształu. Nieuniknione wahania temperatury na froncie krystalizacji w procesie wzrostu, spowodowane konwekcją, fluktuacjami temperatury i sterowaniem mocą w celu utrzymania stałej średnicy kryształu, są przyczyną powstawania dyslokacji w całej objętości kryształu, a ich rozkład zależy od amplitudy tych zmian. W przypadku długookresowych zmian temperatury rzędu 15K, kumulacja defektów obserwowana

jest w rdzeniu, natomiast przy minimalnych wahaniach temperatury, najbardziej zdefektowany jest obszar zewnętrzny.

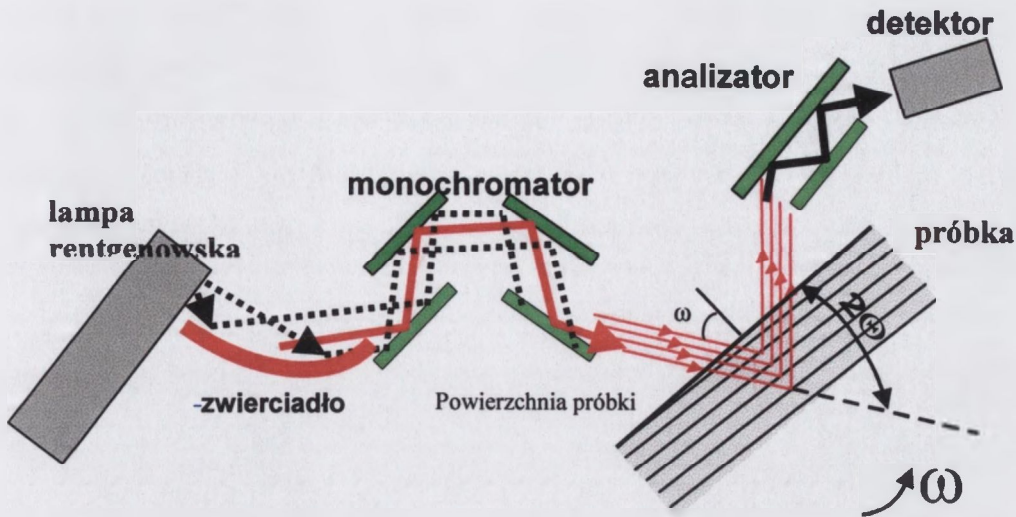
Rozkład kontrastów na badanych próbkach o orientacji (010) może wskazywać, że powierzchnia wzrostu kryształu w części centralnej i zewnętrznej nie stanowi jednakowo zorientowanej płaszczyzny w odniesieniu do płaszczyzny badanej próbki. To zakrzywienie płaszczyzn wzrostu może być przyczyną obserwowanego rdzenia.

Stopień niejednorodności rozkładu atomów poszczególnych składników w kryształach, ujawniający się w topogramach w postaci pierścieni segregacyjnych, jest również zależny od amplitudy termicznych zmian na froncie krystalizacji. W przypadku zmian rzędu kilkunastu stopni, wynikających ze specyfiki sterowania procesem, niejednorodność rozkładu atomów jest znacznie większa niż mikrosegregacja wywołwana naturalnymi procesami konwekcyjnymi występującymi w metodzie Czochralskiego.

4.3.2.4. Defekty przestrzenne sieci krystalograficznej badane metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej.

Metoda wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej pozwala na uzyskanie ilościowych informacji o dezorientacji sieci krystalograficznej. Dezorientacja może wynikać z deformacji płaszczyzn kryształu (wygięcia, granice niskokątowe) a także ze zmian odległości między nimi (zmiany parametrów sieciowych). Skaningowa dyfrakcja rentgenowska umożliwia obrazowanie rozkładu naprężeń i stałych sieciowych w postaci map izokonturów wielkości krystalograficznych z wysoką rozdzielczością przestrzenną. We współpracy z Instytutem Fizyki PAN (dr J. Domagała) zostały wykonane badania rentgenograficzne z wykorzystaniem metody obrazowania krzywych dyfrakcyjnych (ang. Rocking Curve Imaging) [78].

Badania wykonywano na dyfraktometrze Philips X'Pert MRD z parabolicznym zwierciadłem rentgenowskim, z monochromatorem czteroodbiciowym Ge w torze wiązki padającej i analizatorem trójodbiciowym Ge w torze wiązki ugiętej. Schemat układu przedstawiono na rysunku 45.

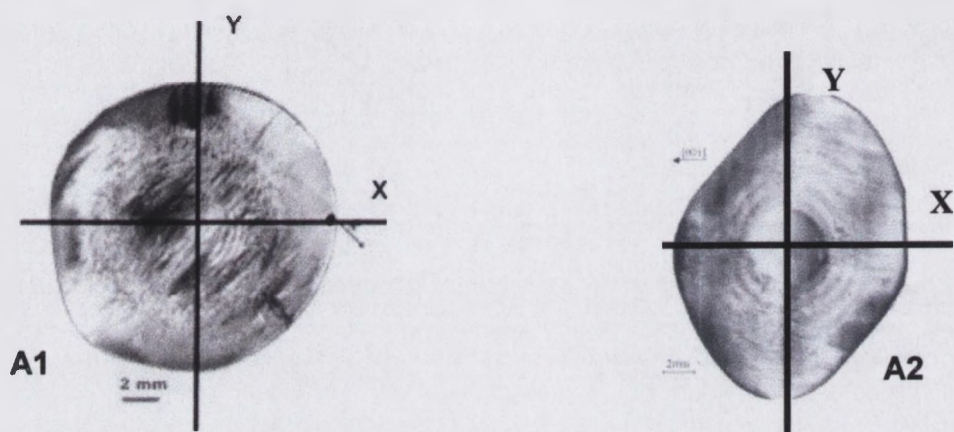


Rys.45. Geometria układu do obrazowania defektów przestrzennych w wiązce promieniowania rentgenowskiego; θ – kąt Bragga, ω – kąt padania na powierzchnię próbki.

W badaniach wykorzystano następujące mody pracy dyfraktometru:

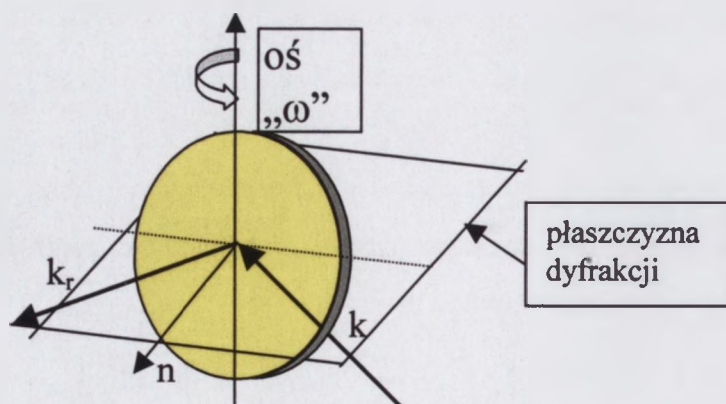
- mod **$2\theta/\omega$** - zmiana kąta 2θ (wynikająca z ruchu licznika i analizatora) jest dwa razy większa niż zmiana kąta ω (obrót próbki). Rejestruje się w ten sposób kąt Bragga, na podstawie którego wylicza się parametry sieci.
- mod **ω** - zmienia się kąt padania ω , kąt 2θ licznika stały (licznik bez analizatora). Otrzymuje się krzywe „rocking curve”, na podstawie których ocenia się stopień deformacji (wygięcia i pofalowania) płaszczyzn odbijających, oraz odległości między nimi. W modzie tym nie ma jednak możliwości rozróżnienia, który z powyższych czynników ma decydujący wpływ na kształt krzywych.
- mod **ω z analizatorem** - zmienia się kąt padania ω , kąt 2θ licznika stały w czasie pomiaru, wiązka pada przez analizator. Otrzymuje się informację o wielkości wygięcia oraz pofalowania dla zadanych płaszczyzn krystalograficznych o określonych odległościach międzypłaszczyznowych (właściwych dla wybranego kąta 2θ).

Badania wykonano dla płytek o orientacji $(0\ 1\ 0)$, wyciętych z dwóch różnych kryształów o zdefektowanym i niezdefektowanym rdzeniu (rys. 46) a także z widocznymi pierścieniami segregacyjnymi (próbka A2). Wybór powyższej orientacji był podyktowany próbą wyjaśnienia natury rdzenia, który jest widoczny na próbkach zorientowanych prostopadle do kierunku wzrostu. Skaningowa dyfrakcja rentgenowska dla wybranej orientacji próbki pozwala na określenie stałej sieci b .



Rys. 46. Obraz rentgenowskiej topografii transmisyjnej próbek skanowanych A1 – refleks 400, próbka o zdefektowanym rdzeniu, A2 – refleks $00\bar{3}$, próbka o niskim zdefektowaniu rdzenia, widoczne pierścienie poza rdzeniem, X oraz Y oznaczają kierunki skanowania.

Geometrię usytuowania próbki w układzie pomiarowym pokazano na rys.47.



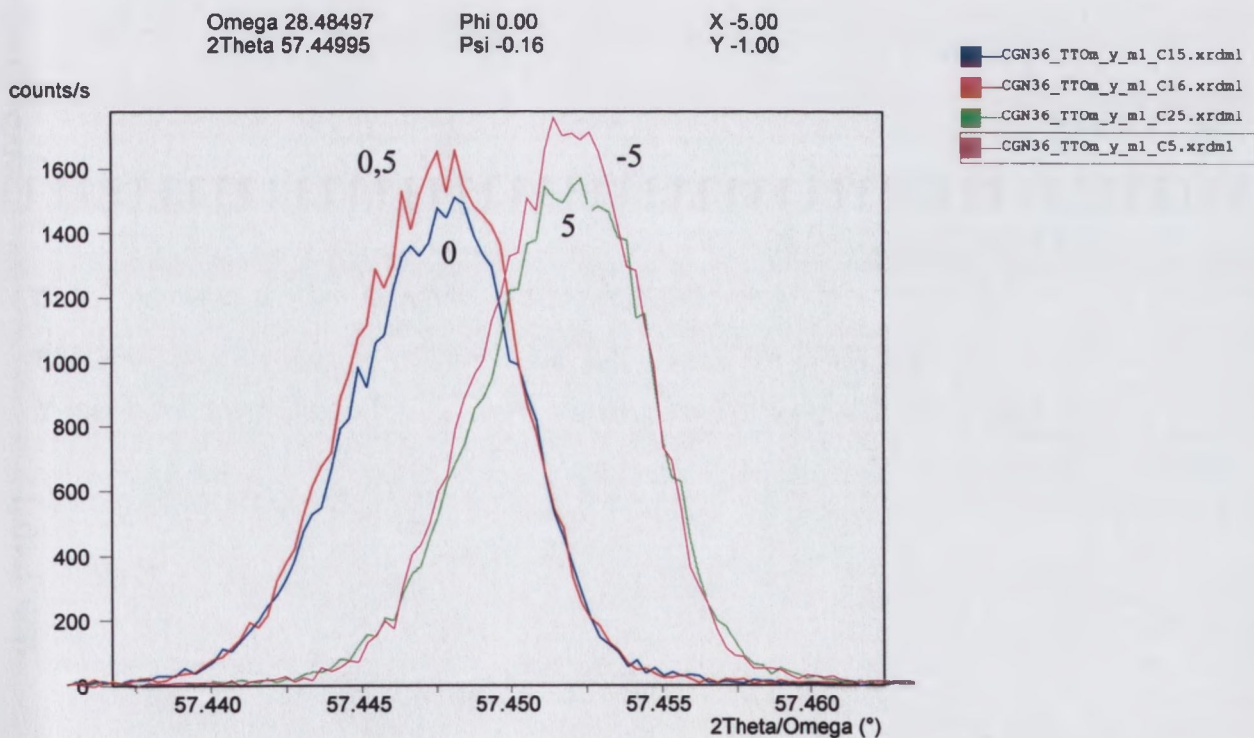
Rys. 47. Geometria przestrzenna pomiarów dyfrakcyjnych.

k_i – kierunek wiązki padającej, k_r – kierunek wiązki ugiętej
 ω – kąt padania promieniowania na próbkę. Oś krystalograficzna b jest skierowana wzdłuż normalnej do powierzchni próbki.

Próbki skanowano wzdłuż linii równoległych do osi X, dla próbki **A1** w zakresie (-6mm, 6mm), dla wartości Y w zakresie (-2mm, 2mm), dla próbki **A2** wzdłuż osi X przy Y = 0.

Dane dotyczące próbki A1.

W celu określenia różnic w wartości parametru sieciowego b pomiędzy częścią rdzeniową i częścią zewnętrzną kryształu, wykonano badanie skaningowe w modzie $2\theta/\omega$. Rozkład natężenia linii dyfrakcyjnej dla refleksu 0 10 0 w funkcji kąta Bragga (θ_B) dla punktów o współrzędnych X=-5; 0; 0,5; 5 mm i Y = -1mm pokazano na rysunku 48.



Rys. 48. Krzywe dyfrakcyjne $2\theta/\omega$ dla refleksu 0 10 0 dla punktów leżących na linii o współrzędnych X = -5; 0; 0,5; oraz 5 mm i współrzędnej Y = -1 mm, (próbka A1)

Zmierzony kąt dla maksimum krzywych odbić jest równy $2\theta_B$ i wynosi:

$57,4480^{\circ} \pm 0,0005^{\circ}$ w środku rdzenia badanej próbki ($x = 0$ oraz $x = 0,5$)

$57,4520^{\circ} \pm 0,0005^{\circ}$ w punktach poza rdzeniem ($x = -5$ i $x = 5$).

Stwierdzono, że różnica kątów Bragga w rdzeniu i w obszarze poza rdzeniem jest dużo większa niż wielkość błędu systematycznego. Wyniki te wskazują na różne wartości stałej sieciowej b w omawianych obszarach. Ze wzrostem kąta Bragga maleje wartość stałych sieci. Z danych pomiarowych wynika więc, że mierzona stała sieci b jest w rdzeniu większa niż w obszarze poza rdzeniem. Korzystając z prawa Bragga i podstawiając współczynniki Millera dla refleksu 0 k 0 wyliczono wartości b .

$$b = \frac{k * \lambda}{2 * \sin(\theta_B)}, \quad (20)$$

$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ – długość promieniowania charakterystycznego miedzi $\text{Cu}_{K\alpha 1}$, $k=10$.

Wyliczone wartości b wynoszą:

$$b_{\text{w rdzeniu}} = 16.02812 \text{ \AA}$$

$$b_{\text{poza rdzeniem}} = b_{\text{średnie}} = 16.02710 \text{ \AA}$$

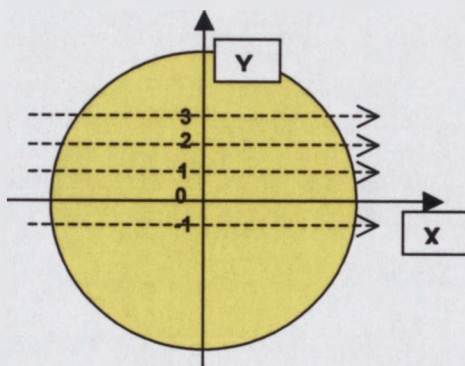
Natomiast różniczkując po θ wzór Bragga otrzymujemy wielkość odkształceń parametru sieciowego :

$$\frac{\Delta b}{b} = - \frac{1}{\tan(\theta)} \Delta \theta \quad (21)$$

Dla $\Delta \theta = 0,002^\circ$ i θ (dla obszaru poza rdzeniem) $= 28,756^\circ$

$$\Delta b/b = 1/\tan(28,756) * 0,002 * \text{Pi}/180 = 6.4 * 10^{-5}$$

Dwuwymiarową mapę rozkładu deformacji parametrów sieciowych $\Delta b/b$ można otrzymać łącząc poszczególne skany dla punktów o różnych wartościach współrzędnej X (rys.49). Mapy odchylenia sieciowego $\Delta b/b$ dla zadanych wartości Y pokazano na rysunku 50.



Rys. 49. Schematyczny obraz punktów pomiarowych leżących wzdłuż linii o zadanych współrzędnych Y .

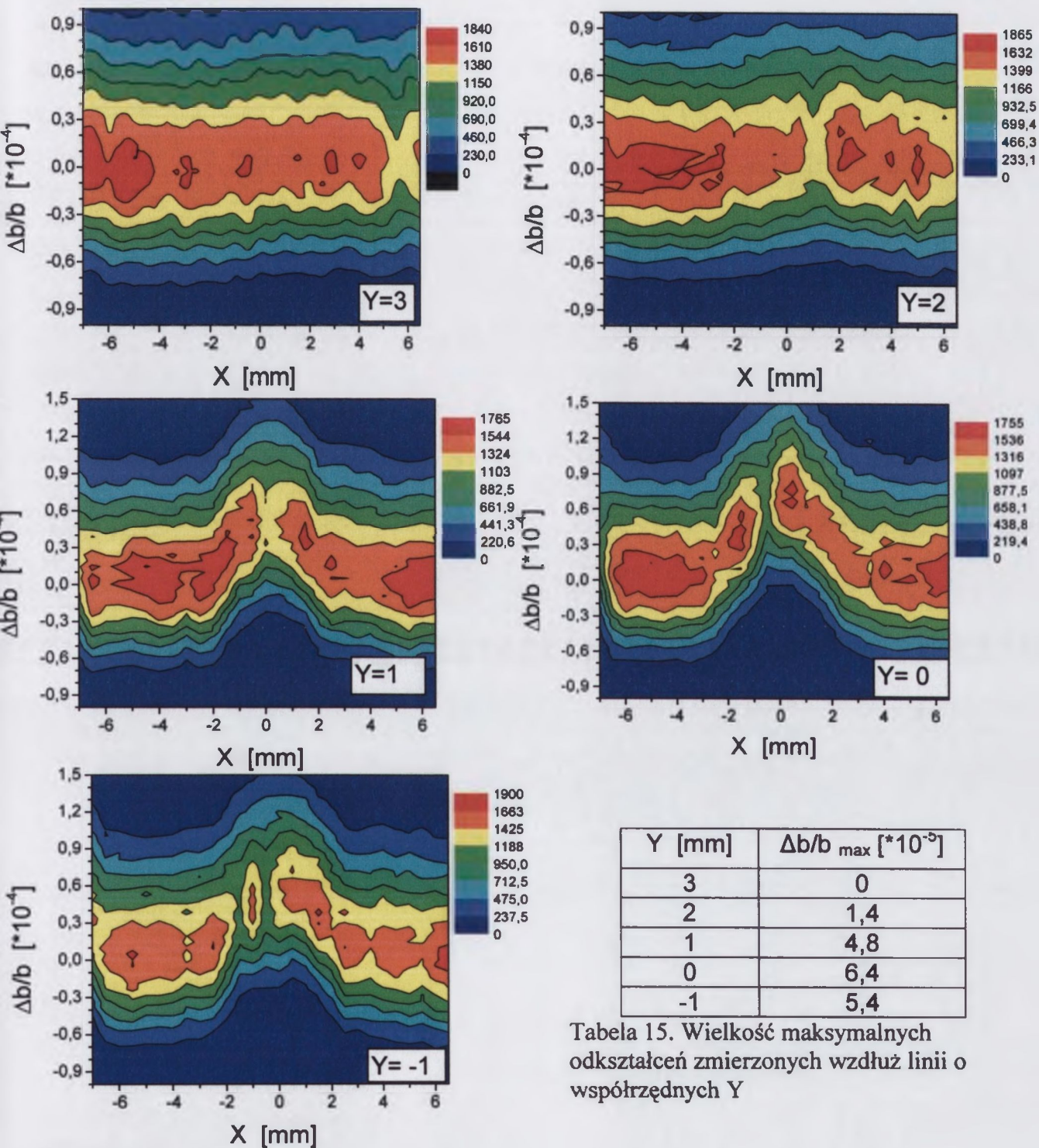


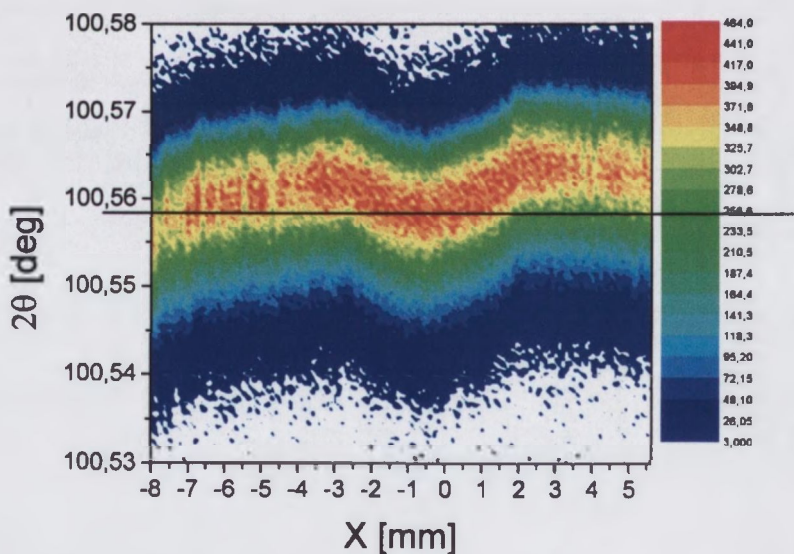
Tabela 15. Wielkość maksymalnych odkształceń zmierzonych wzdłuż linii o współrzędnych Y

Rys. 50. Mapy odchylenia sieciowego parametru b od wartości średniej w jednostkach $((10 \cdot \sqrt{2} \sin(\theta)) - b_{\text{średnie}}) / b_{\text{średnie}}$ wzdłuż kierunku X dla różnych wartości Y . Każdy kolor odpowiada określonej ilości zliczeń.

Izokontury maksymalnych zliczeń dla linii wzdłuż współrzędnych $Y = 3$ i 2 mm są równoległe do osi X , świadczy to o braku różnic w odkształceniach w badanych obszarach próbki. Natomiast dla punktów, leżących wzdłuż linii o współrzędnych $Y = 1$ mm, $Y = 0$ mm i $Y = -1$ mm widoczne są wygięcia izokonturów w obszarze wartości X (-2 mm, 2 mm), związanych z odkształceniami parametru sieciowego b w obszarze rdzenia próbki $A1$. Maksymalne odchylenie od średniej wartości stałej b zarejestrowano dla punktu o współrzędnych $(0, -1)$ i wynosi ono 6×10^{-5} . Prezentowane dane wskazują, że maksymalną deformację sieci wykazuje środkowy obszar o powierzchni około 4×3 mm² próbki $A1$.

Dane dotyczące próbki A2.

Mapy rozkładu kąta Bragga określano, tak jak dla próbki **A,1** w modzie pracy dyfraktometru $2\theta/\omega$.



Rys. 51. Mapa rozkładu kąta Bragga (maksima krzywych dyfrakcyjnych $2\theta/\omega$) w funkcji położenia w kierunku X dla próbki **A2**. Refleks 0 16 0.

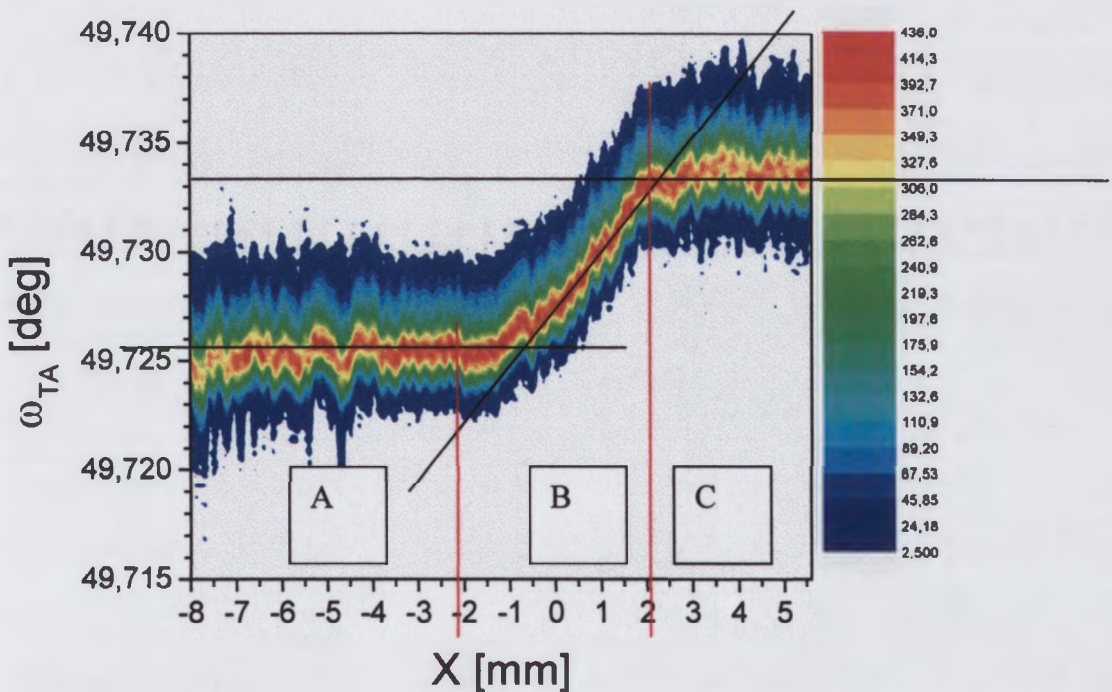
Mapa rozkładu kąta Bragga, pokazana na rysunku 51, obrazuje 3 różne obszary. W obszarze środkowym (rdzeń kryształu dla $X \in \{-2, 2\}$) zależność kąta Bragga od X ma charakter paraboliczny z minimum w punkcie $X = 0$. Świadczy to o tym, że stała sieci b ma maksimum w środku rdzenia badanej płytki $A2$, a minimum na granicy rdzenia. Pozostałe dwa obszary brzegowe charakteryzują się powolnym, liniowym wzrostem parametru sieci b w kierunku krawędzi płytki.

Wyliczone wartości stałej sieci b (dokładność wyznaczenia zmian parametru b oszacowano na $1 \cdot 10^{-4}$ Å.) wynoszą:

$2\theta_B = 100.5585^\circ$	$b = 16,0234$ Å	$X = 0, Y = 0$ w centrum rdzenia
$2\theta_B = 100.562^\circ$	$b = 16,0230$ Å	$X = -3, Y = 0$ na brzegu rdzenia
$2\theta_B = 100.558^\circ$	$b = 16,0234$ Å	$X = -8, Y = 0$ na krawędzi płytki

Zmiany stałych sieci mogą być przyczyną wygięcia płaszczyzn sieciowych.

Mapa krzywych dyfrakcyjnych wykonana w modzie ω pozwala na ocenę tego wygięcia (rysunek 52).



Rys. 52. Mapa wartości kątów padania ω wzdłuż kierunku osi X (próbka A2) wykonana w modzie ω .

Widoczne na mapie trzy wyróżnione obszary (A, B, C), doskonale odpowiadają trzem obszarom zmian maksimum krzywych dyfrakcyjnych określonych w modzie $2\theta/\omega$ (rysunek 51). W obszarach A i C (A : $x = -8$ do -2) i C : $(x = +2$ do $+5.5$)) wartość kąta ω , dla którego krzywa dyfrakcyjna osiąga maksimum jest stała w funkcji X i wynosi dla obszaru A: $\omega = 49.726^\circ$ i dla C: $\omega = 49.7335^\circ$. Natomiast w obszarze B ($x = -2$ do $+2$) kąt padania ω rośnie wraz ze wzrostem X . W tym obszarze zależność

$\omega(X)$ jest liniowa. Stałe nachylenie prostej pozwala na stwierdzenie, że odbijające płaszczyzny są wklęsłe o stałym promieniu wygięcia.

Promień wygięcia można wyliczyć z wartości kąta ω dla dwóch różnych punktów X ze wzoru [55]:

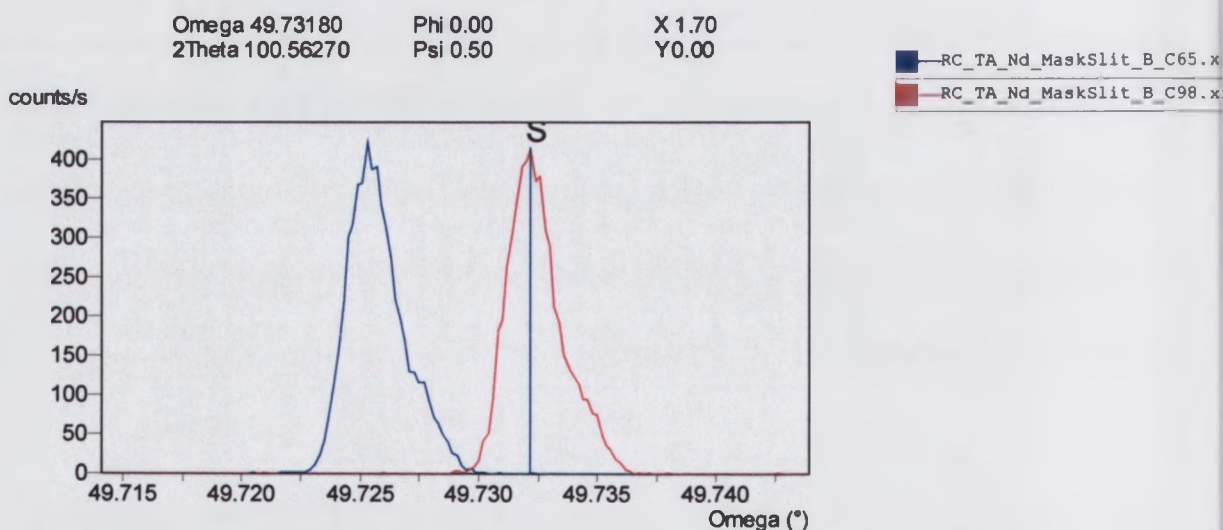
$$R = \Delta x \cdot 180 / (\Delta \omega \cdot \pi) \quad (22)$$

Z przebiegu krzywych dyfrakcyjnych, przedstawionych na rysunku 53 wynika, że wartości kąta ω dla punktów: $x=-1,6\text{mm}$ i $x=+1,7\text{mm}$ wynoszą:

$$\max \omega = 49.72530^\circ \quad \text{dla } X = -1.60$$

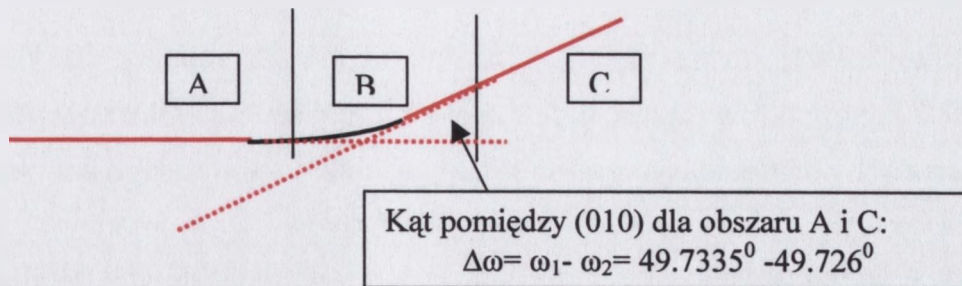
$$\max \omega = 49.73220^\circ \quad \text{dla } X = 1,70$$

$$\Delta \omega = 0.0068^\circ, \quad \Delta x = 3.3\text{mm}$$



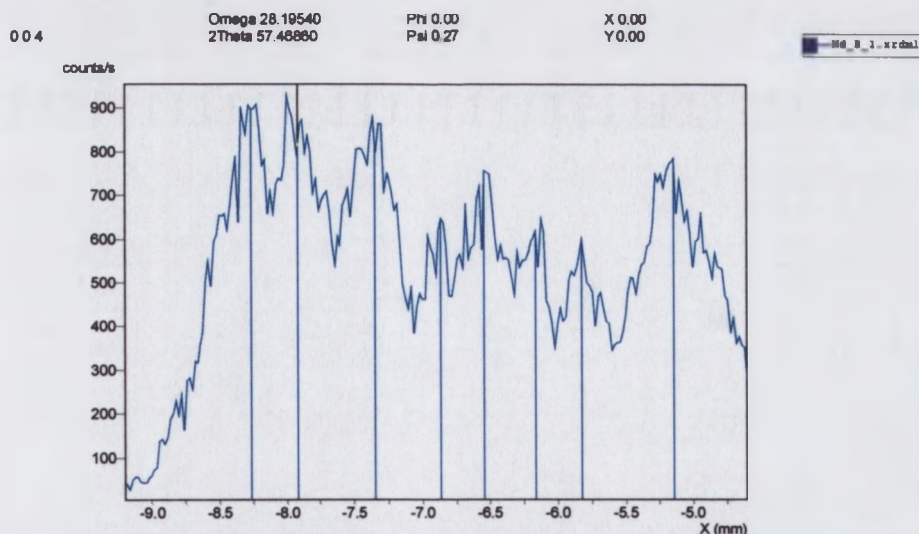
Rys. 53. Krzywe dyfrakcyjne kąta ω dla $X=-1,6\text{ mm}$ i $X=1,7\text{ mm}$ dla próbki A2

Podstawiając powyższe dane do wyrażenia na promień krzywizny, równanie (22) otrzymujemy wartość promienia $R = 27,8\text{ m}$, a kształt płaszczyzn równoległych do powierzchni płytki jest przedstawiony na rysunku 54.



Rys. 54. Układ płaszczyzn równoległych do powierzchni płytki zgodnych z wyliczonym promieniem krzywizny wygięcia.

Obok ukierunkowanych zmian wartości kąta ω w obszarze B, na rysunku nr 52 widoczne są periodyczne fluktuacje ω w obszarach A i C. Dokładniej można zaobserwować te fluktuacje na rysunku 55, gdzie pokazano zależność rozkładu natężeń refleksu 0 5 0 mierzonego w modzie ω z analizatorem od X dla zadanych kątów ω i 2θ w obszarze A.



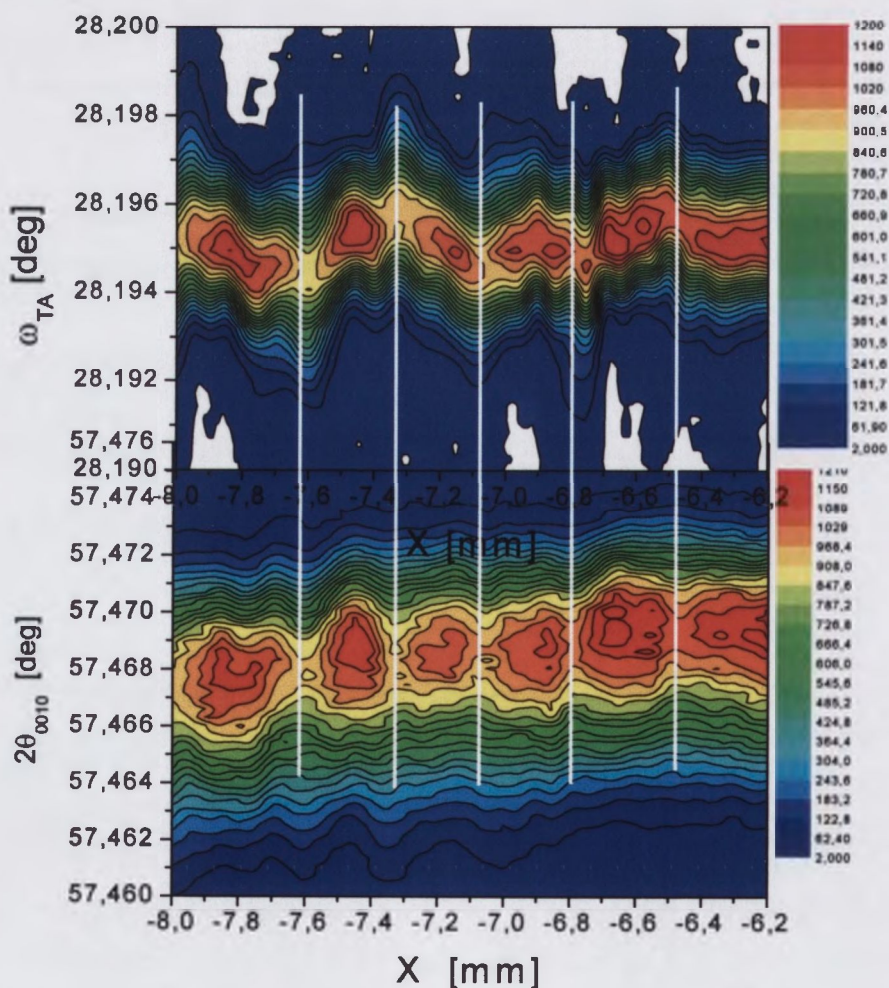
Rys. 55. Natężenie rejestrowanej wiązki w funkcji położenia na osi X w obszarze A próbki A2 dla $\omega = 28,195^\circ$, $2\theta = 57,468^\circ$.

Obszar oświetlony $20 \text{ [}\mu\text{m]}/\sin(29^\circ) \times 1 \text{ [mm]}$, refleks 0 5 0.

Przebieg powyższej krzywej wskazuje na mikrodeformacje sieci dla obszarów o szerokości około 0.5 mm. Przyczyną mogą być nieznaczne zmiany stałych sieciowych lub też zmiany wartości kąta nachylenia płaszczyzn odbijających względem kierunku wiązki padającej.

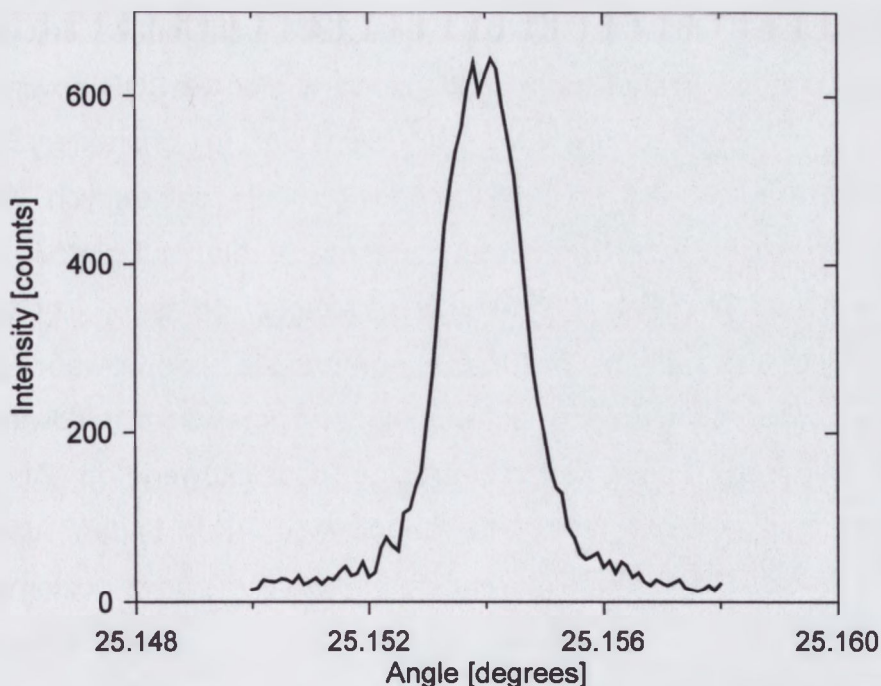
Dokładną analizę obszaru A wykonano poprzez porównanie map otrzymanych z pomiarów krzywych dyfrakcyjnych w modzie $2\theta/\omega$ (maksima odpowiadają kątom

Bragga), oraz map powstałych z krzywych w modzie ω przy nieruchomym położeniu licznika poprzedzonego analizatorem. Wyniki pokazano na rysunku 56. Widać na nim strefowość parametrów ω i 2θ , a położenia ich maksimów i minimów pokrywają się. Zmienne nachylenie krzywych ω sugeruje, że mikrodeformacje sieci mogą być skutkiem pofalowania płaszczyzny (0 1 0). Dodatkowym argumentem, za taką interpretacją, jest fakt, że maksima kąta Bragga leżą na jednej prostej, to znaczy że nie obserwuje się zmian stałej sieci. Zarejestrowaną strefową niejednorodność struktury sieci łatwo powiązać z pierścieniami segregacyjnymi, widocznymi na obrazie topograficznym (rys. 46.-A2). Wydaje się więc, że segregacja materiału w trakcie wzrostu kryształu powoduje deformacje jego sieci, która następnie wywołuje pofalowanie struktury płaszczyzn krystalograficznych.



Rys.56. Mapy maksymalnych wartości kąta ω i kąta Bragga 2θ w funkcji X dla obszaru A próbki A2 dla refleksu 0 5 0.

Przedstawione powyżej badania pozwoliły przybliżyć naturę t.zw. rdzenia występującego w części centralnej kryształu. Przyczyną tego, że w badaniach topografii rentgenowskiej widoczny jest rdzeń, jest inna wartość parametru sieciowego b w centralnej części kryształu w porównaniu z obszarem zewnętrznym. W środku rdzenia dla próbki **A1**, pochodzącej z kryształu otrzymanego w warunkach fluktuacji poziomu mocy w trakcie procesu wyciągania, wartość parametru sieciowego b wynosi 16.02812 Å, poza obszarem rdzenia 16.02710 Å. Maksymalne odchylenie wartości b jest równa $\Delta b/b = 6.4 \cdot 10^{-5}$. Dla próbki **A2**, pochodzącej z kryształu otrzymanego przy stałej mocy, różnice pomiędzy wartościami b w rdzeniu i poza nim są mniejsze ($b = 16,0234$ Å w rdzeniu i $b = 16,0230$ Å poza rdzeniem). Badana stała sieci jest większa w obszarze rdzenia niż poza nim. Powierzchnia obszaru o większej stałej wynosi ok. $4 \times 4 \text{ mm}^2$. Naprężenia związane ze zmianami tej stałej powodują wygięcie płaszczyzn sieciowych w części rdzeniowej monokryształu, Poza obszarem rdzenia wartość parametru sieciowego jest praktycznie stała dla każdej z badanych próbek.



Rys. 57. Synchronotroniczna krzywa odbicia kryształu GDCOB w refleksie 0 12 0 promieniowania 0.1117 nm z obszaru słabo zdefektowanego uzyskana na stacji E2 synchrotronu DORIS w HASYLABie przy zastosowaniu wiązki o wymiarach ok. $50 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

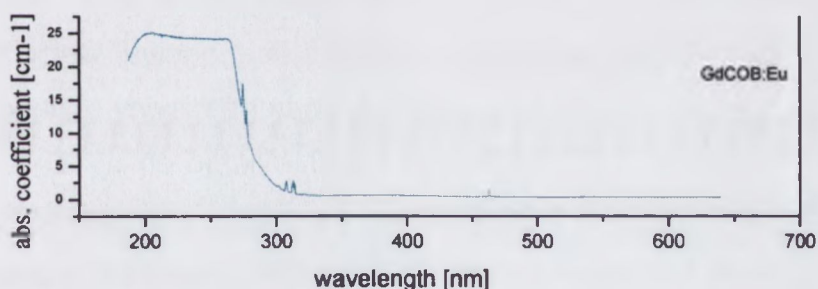
Stwierdzono również periodyczne mikrozafalowania płaszczyzn sieciowych w obszarze poza rdzeniem. Można je powiązać z pierścieniami segregacyjnymi, obserwowanymi w badaniach topografii rentgenowskiej.

Natomiast wyniki badań metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej nie ujawniły obecności obszarów o różnej orientacji krystalograficznej, kryształ nie posiada niskokątowych zblźniaczeń, co potwierdziły także rentgenowskie badania synchrotronowe (rys 57). Uzyskana szerokość połówkowa krzywej odbicia równa 5 sekund jest wskaźnikiem wysokiej makroskopowej jednorodności kryształu.

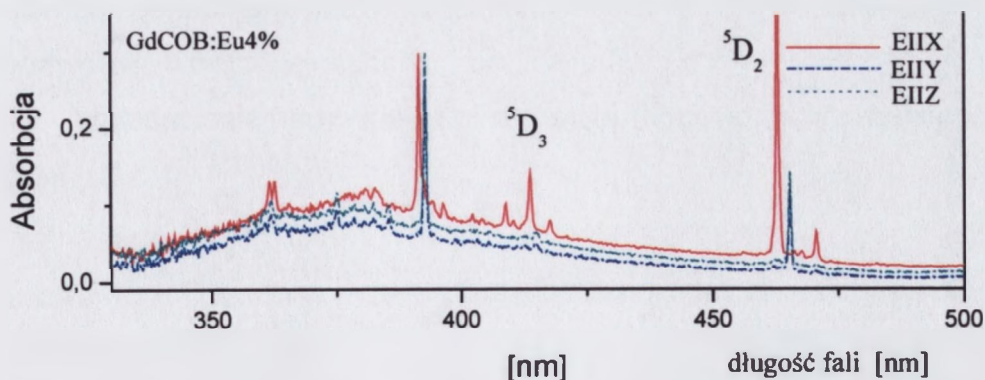
4.3.2.5. Lokalizacja atomów (Ca, Gd) w kryształ GdCOB, oceniana metodami spektroskopowymi

Zgodnie z sugestiami literaturowymi [80], realne rozmieszczenie jonów Gd i Ca w sieci krystalicznej GdCOB odbiega od teoretycznego modelu uporządkowania, co w konsekwencji zmienia optyczne własności tych jonów. Jak już wcześniej wspomniano jony ziem rzadkich wprowadzone w sieć GdCOB powinny wymieniać jony Gd^{3+} w pozycji o symetrii C_s . Symetrię tą charakteryzuje całkowite rozszczepienie multipletów jonów lanatanowców dla całkowitych wartości liczby kwantowej J i pozostawia dwukrotną degenerację dla multipletów o połówkowej wartości liczby J . W związku z tym, w zależności od tego, czy wartość liczby kwantowej J jest całkowita czy ułamkowa, powinno się obserwować w paśmie emisji lub absorpcji liczbę składowych odpowiadających przejściom odpowiednio z $(2J+1)$ lub $(J+1/2)$ składowych starkowskich multipletu początkowego do $(2J+1)$ lub $(J+1/2)$ składowych starkowskich multipletu końcowego. Do badań uporządkowania strukturalnego GdCOB szczególnie nadaje się jon Eu^{3+} , gdyż poziomy 7F_0 i 5D_0 są niezdegenerowane i w związku z tym widmo odpowiadające przejściu elektronowemu ${}^7F_0 - {}^5D_0$ powinno składać się tylko z jednej linii.

W celu określenia rzeczywistej struktury otrzymywanych tlenoboranów gadolinowo-wapniowych wykonano badania spektroskopowe GdCOB domieszkowanego jonami Eu^{3+} . Badanie wykonano we współpracy z INTiBS – prof. W. Ryba-Romanowski. Zawartość jonów europu wynosiła 3-5%at. w stosunku do gadolinu. Zostało wprowadzone stosunkowo wysokie stężenie Eu^{3+} w celu zwiększenia intensywności pasm absorpcyjnych. Takie podwyższenie stężenia nieznacznie wpływa na kinetykę zaniku z poziomu $^5\text{D}_0$, gdyż struktura poziomów Eu^{3+} uniemożliwia relaksację krzyżową z tego poziomu i w konsekwencji wygaszanie stężeniowe emisji jest pomijalne. Widma absorpcyjne matrycy monokrystalicznej GdCOB domieszkowanej jonami Eu^{3+} w zakresie ultrafioletu i widzialnym, zarejestrowane na spektrofotometrze Varian Carry 500, pokazano na rysunkach 58 i 59.

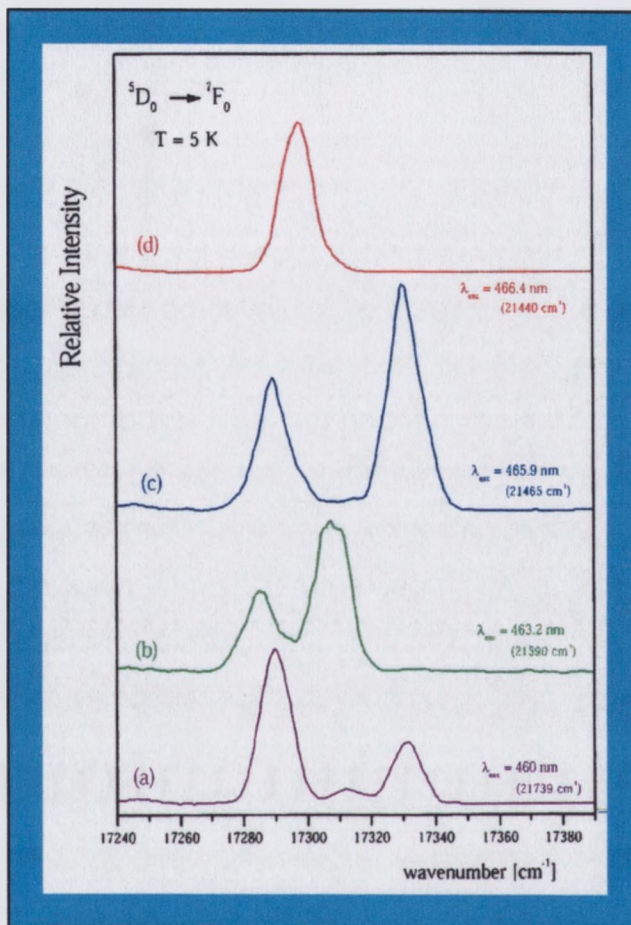


Rys. 58. Widmo absorpcji GdCOB:Eu (3%at) w zakresie UV i widzialnym.



Rys. 59. Widmo absorpcji GdCOB:Eu (3%at) w świetle spolaryzowanym wykonane w temperaturze 300K. Fala spolaryzowana równoległe do kierunków osi optycznych.

Szerokie pasmo absorpcyjne w zakresie 250 nm – 350 nm widoczne na rys. 58 wskazuje na obecność w matrycy licznych defektów strukturalnych. Absorpcja w świetle spolaryzowanym związana z przejściami na poziomy 5D_J wykazuje charakter anizotropowy i jest najsilniejsza dla polaryzacji równoległej do osi krystalofizycznej X. Na podstawie analizy widm zarejestrowanych w temperaturze 5K zostały określone energie Starkowskich składowych i rozszczepienia poziomów energetycznych [81]. Stwierdzono, że ilość obserwowanych składowych jest większa niż przewiduje to teoria grup dla symetrii węzła gadolinu (C_3). Oznacza to, że w kryształ GdCOB jony ziem rzadkich zajmują nierównocenne pozycje. Jest prawdopodobne, że jony te zajmują różne węzły w sieci GdCOB, nie tylko o symetrii C_3 . Jeżeli jon ziemi rzadkiej zajmuje nierównocenne położenia w strukturze, widmo emisji odpowiadające przejściu $^5D_0 - ^7F_0$ powinno zawierać tyle linii ile jest jego pozycji w sieci. Widma wzbudzenia i luminescencji w obszarze widzialnym były rejestrowane przy pomocy układu Optron Dongwoo Fluorometer zawierającego lampę ksenonową, wejściowy monochromator o długości ogniskowej 150 mm, monochromator emisyjny o długości ogniskowej 750 mm oraz fotopowielacz Hamamatsu R928. Widmo emisji $^5D_0 - ^7F_0$ jonu Eu^{3+} pokazano na rys 60. Zostało ono zarejestrowane w temperaturze 5K przy wzbudzeniu multipletu 5D_2 . Pomiaru te wykonano w niskich temperaturach z dwóch względów. Po pierwsze, obniżenie temperatury zmniejsza jednorodne poszerzenie linii, związane z oddziaływaniem elektron-fonon i pozwala dzięki temu rozdzielić linie spektralne odpowiadające przejściom pomiędzy poziomami o bliskiej energii. Po drugie, niska temperatura ogranicza istotnie zjawisko spektralnej migracji energii wzbudzenia. Migracja ta przyczynia się do obsadzania stanów nierównocennych jonów drogą nierezonansowego transferu z udziałem drgań sieci matrycy.



Rys.60. Widma emisji kryształu GdCOB:Eu otrzymane dla długości fali światła wzbudzającego:

a) 460 nm b) 463,2 nm c) 465,9 nm d) 466,4 nm

Dla poszczególnych energii wzbudzenia, otrzymano emisję o różnych długościach fal:

- przy wzbudzeniu światłem o długości fali 460 nm - trzy linie o długościach fali 578,4 nm (17290 cm^{-1}), 577,6 nm (17312 cm^{-1}), 577 nm (17330 cm^{-1})
- przy wzbudzeniu światłem o długości fali 463,2 nm - dwie linie emisji o wartościach 578,5 nm (17285 cm^{-1}) i 577,8 nm (17308 cm^{-1}).
- przy wzbudzeniu światłem o długości 465,9 nm – dwie linie emisyjne 578,4 nm (17289 cm^{-1}) i 577 nm (17330 cm^{-1})
- przy wzbudzeniu światłem o długości 466,4 nm - jedna linia 578,1 nm (17299 cm^{-1}).

Analiza wyżej prezentowanych wyników wykazała, że widmo emisji zawiera przynajmniej 3 linie, co sugeruje że jon Eu^{3+} w sieci GdCOB zajmuje trzy nierównocenne położenia. Na podstawie wartości natężeń poszczególnych linii można przypisać je poszczególnym węzłom w sieci krystalicznej. I tak linię 17289 cm^{-1} można przypisać węzłowi Gd, linię 17330 cm^{-1} węzłowi Ca1 a linię 17308 cm^{-1} węzłowi Ca2.

Obecność trzech węzłów Eu^{3+} oznacza, że jon ziem rzadkich może podstawiać nie tylko jon Gd, ale możliwe też jest obsadzenie połączeń kationów Ca1 i Ca2.

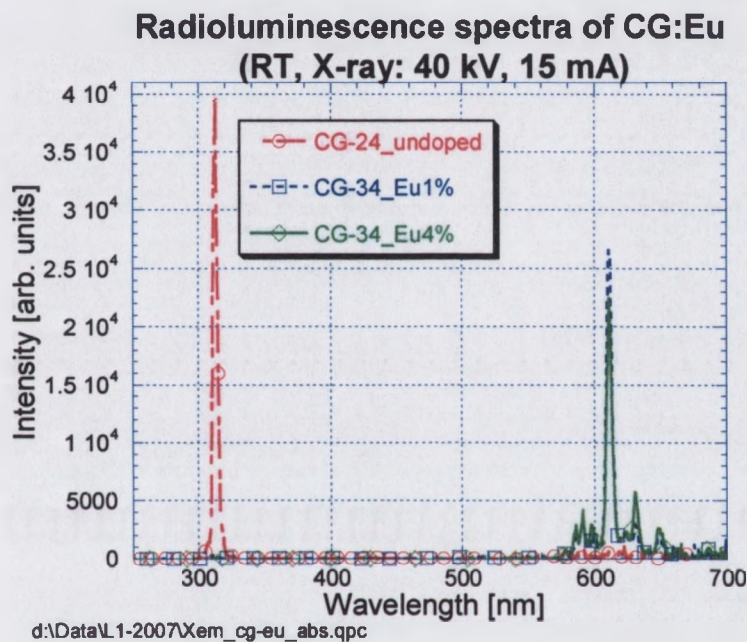
Zwraca uwagę fakt, że linie spektralne odpowiadające nierównocennym pozycjom jonów Eu^{3+} są silnie poszerzone. Ich szerokość połówkowa wynosi około 12 cm^{-1} . Udział poszerzenia jednorodnego w temperaturze 5K jest drugorzędny. Zatem, linie te są obwiednią licznych linii jednorodnie poszerzonych i odpowiadających przejściom jonów europu, usytuowanych w polu krystalicznym wykazującym pewien stopień zaburzenia. Niejednorodny charakter poszerzenia, potwierdzają widoczne na rys. 60 niewielkie różnice położenia maksimum i różnice kształtu linii dla różnych długości fal wzbudzenia, odpowiadających poszczególnym nierównocennym pozycjom

Przyczyną tego niejednorodnego poszerzenia linii emisyjnych mogą być defekty strukturalne różnej natury. Najbardziej prawdopodobne z nich są związane z problemem kompensacji ładunku, wynikającym z podstawienia trójwartościowych atomów ziem rzadkich w położenia dwuwartościowych atomów wapnia oraz deformacji struktury kryształu spowodowanej istotnymi różnicami promieni jonowych tych atomów.

W celu określenia charakteru transferu energii pomiędzy podsiecią Gd^{3+} a jonami europu oraz ewentualnej obecności dwuwartościowego jonu europu (Eu^{2+}) w sieci, wykonano pomiary radioluminescencji. Badania te wykonano we współpracy z Instytutem Fizyki, CAN w Pradze, dr M.Nikl. Metoda ta pozwala na uzyskanie informacji z całej objętości próbki. Otrzymanie widma z zakresu pasma przewodnictwa umożliwia wysoka energia wzbudzenia. Badania radioluminescencyjne prowadzono przy pomocy Spectrofluorometru 199S (Edinburgh Instruments), źródłem wzbudzenia była lampa rentgenowska ((35kV, Mo-antyktoda). Detektor stanowił siatkowy monochromator i fotopowielacz Philipsa jako licznik fotonów.

Pomiary wykonywano na próbkach z kryształu otrzymanego ze wsadu przygotowanego metodą syntezy w fazie stałej. Próbki domieszkowano europem o koncentracji 1%at. i 4%at.

Widmo radioluminescencji otrzymane w temperaturze pokojowej pokazano na rysunku numer 61. Charakterystyczne pasmo emisji jonu Gd^{3+} w obszarze 312 nm zanika przy domieszkowaniu jonami Eu^{3+} .

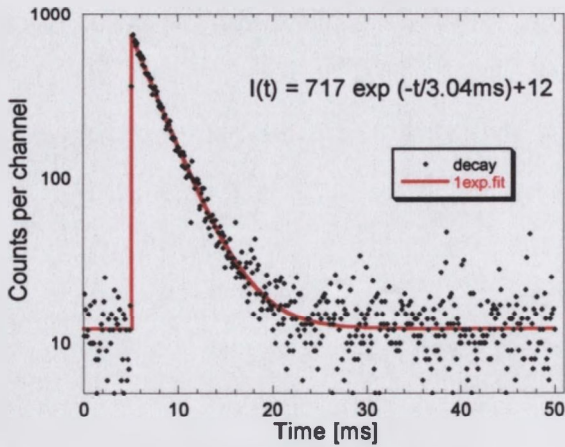


Rys. 61. Widmo radioluminescencji $GdCOB:Eu^{3+}$. Grubość badanych próbek -około 1mm.

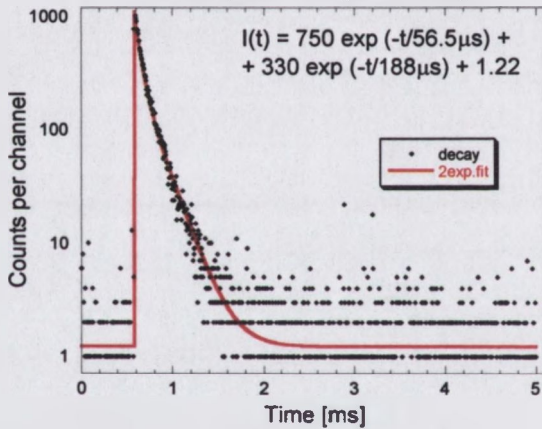
W obszarze czerwonej części widma dominuje absorpcja na jonach Eu^{3+} . Natężenie luminescencji dla domieszki Eu^{3+} równej 4%at. jest słabsze niż dla stężenia europu na poziomie 1%at.

Kinetyka zaniku fotoluminescencji dla linii emisji 312 nm, pokazana na rysunku 62 wykazuje silną zależność od domieszkowania europem. Ze wzrostem stężenia europu maleje czas zaniku luminescencji, a sam charakter nie jest prostą zależnością wykładniczą.

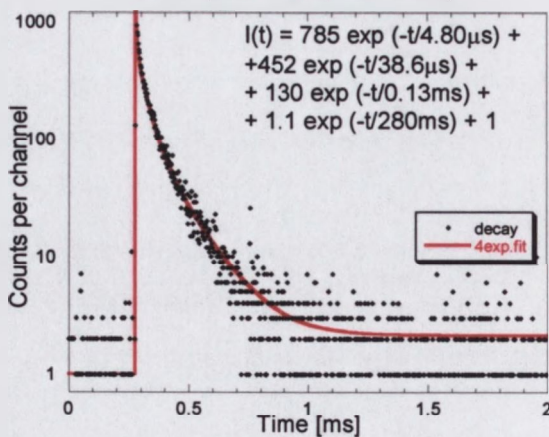
Decay kinetics of CG-24 undoped
at RT (exc. = 275, em. = 312)



Decay kinetics of CG-34 Eu1%
at RT (exc. = 275, em. = 312)



Decay kinetics of CG-35 Eu4%
at RT (exc. = 275, em. = 312)



Rys. 62. Kinetyka zaniku luminescencji dla linii 312 nm jonu Gd^{3+} otrzymana w temperaturze pokojowej. Wzbudzenie przy długości fali 275 nm.

(a) Niedomieszkowany GdCOB; (b) GdCOB:Eu³⁺ 1%at; (c) GdCOB:Eu³⁺ 4%at.

Otrzymane wyniki wskazują na występowanie w sieci krystalicznej GdCOB efektywnego procesu transferu energii z podsieci jonów Gd do jonów Eu. Wyjaśnia to obserwowany zanik emisji dla linii 312 nm pochodzącej od Gd. Im wyższa jest zawartość europu, tym niższe natężenie linii 312 nm. Również ze wzrostem stężenia Eu znacznie skraca się czas zaniku luminescencji. Nieekspotencjalny charakter jej zaniku wskazuje, że omawiany transfer jest związany z przekazywaniem energii poprzez wzbudzenie sąsiednich atomów.

Najniższe pasmo absorpcji dla przejścia 4f-5d dla Eu^{2+} powinno występować w obszarze powyżej 312 nm [82] i w związku z tym emisji należy się spodziewać w obszarze 350–500 nm. Brak jakiegokolwiek emisji w zakresie 350-500nm świadczy o nieobecności jonów Eu^{2+} w sieci krystalicznej.

W trakcie badań radioluminescencji nie zaobserwowano degradacji próbek związanej z naświetlaniem promieniowaniem rentgenowskim o wysokiej energii. Świadczy to o wysokim progu zniszczenia przy naświetlaniu wysokoenergetycznym promieniowaniem otrzymanych monokryształów.



Badania topografii rentgenowskiej ujawniły obecność rdzenia o średnicy około 4÷5 mm w centralnej części kryształu, który rejestrowany jest każdorazowo, niezależnie od parametrów prowadzonych procesów. Rdzeń ten nie jest widoczny w obserwacji optycznej w niespolaryzowanym świetle odbitym i przechodzącym. Stwierdzono, że w części rdzeniowej wartość stałej sieci b jest większa niż w pozostałym obszarze pozardzeniowym.

Badania spektroskopowe wykazały, że jony gadolinu i innych ziem rzadkich zajmują w sieci GdCOB trzy nierównocenne położenia, obsadzając nie tylko węzły sieci przypisane jononom Gd o symetrii C_s , ale także pozycje przypisane kationom Ca1 i Ca2.

4.3.3. Stabilność termodynamiczna kryształów GdCOB

4.3.3.1. Badanie zależności ciepła właściwego GdCOB od temperatury

Krystalograficzne stałe sieci GdCOB rosną liniowo z temperaturą [15], o czym wspomniano już w rozdziale 2.4.2.2. W temperaturze ok. 850°C – 900°C zmienia się jednak kąt nachylenia funkcji, opisujących zależność tych stałych od temperatury. Potwierdzają to badania współczynników rozszerzalności, których wartość w temperaturze powyżej 850°C rośnie (tab. 4, rozdz.2.4.2.2). W związku z tym pojawia się pytanie, czy prawidłowość ta jest związana z przemianą fazową drugiego rodzaju.

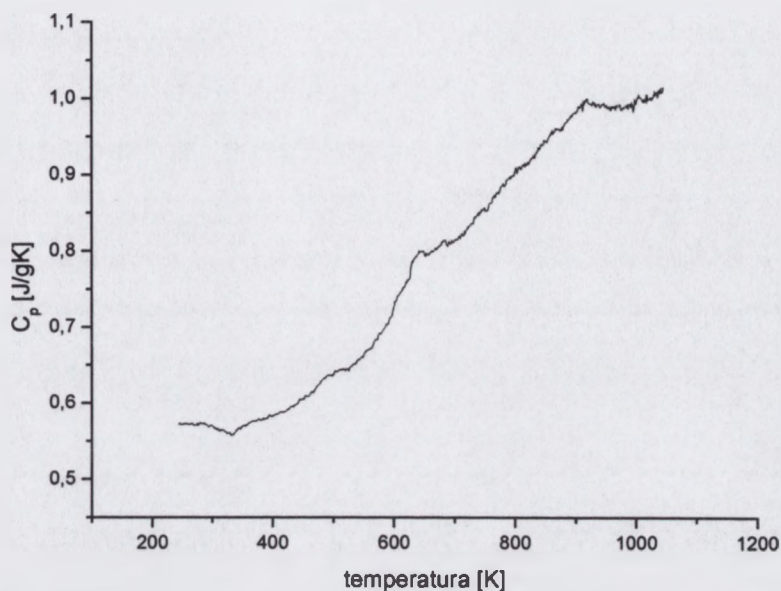
Przejście fazowe drugiego rodzaju zdefiniowane jest nieciągłością drugiej pochodnej funkcji termodynamicznej entalpii swobodnej G , przy czym funkcja pierwotna oraz jej pierwsza pochodna $\frac{\partial G(p,T)}{\partial(p,T)}$ są ciągłe w punkcie przejścia [84].

Ponieważ druga pochodna jest równa: $c_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$ więc nieciągła powinna być zależność ciepła właściwego od temperatury.

W celu zbadania czy w tlenoboranie gadolinowo-wapniowym występuje powyższe zjawisko, określono wartości ciepła właściwego w zakresie temperatur 150°C do 1100°C. Badanie wykonano na próbkach monokrystalicznych we współpracy z Instytutem Wzrostu Kryształów (IKZ) w Berlinie, na urządzeniu NETZSCH STA 449C „Jupiter” w tyglu z Pt/Rh w atmosferze argonu.

Otrzymane krzywe zależności C_p od temperatury dla monokryształu GdCOB niedomieszkowanego i domieszkowanego europem pokazano na rysunku 63. Wartość ciepła właściwego rośnie wraz ze wzrostem temperatury do temperatury 900°C w przybliżeniu zgodnie z prawem Deby'a.

Z przebiegu krzywej wzrostu wynika, że jest ona ciągła w całym badanym zakresie temperatur. Można więc stwierdzić, że w badanym materiale nie zachodzi przemiana fazowa II-go rodzaju, a kryształ jest stabilny termodynamicznie.



*Rys. 63. Zależność ciepła właściwego C_p , GdCOB od temperatury
Szybkość grzania 20K/min.*

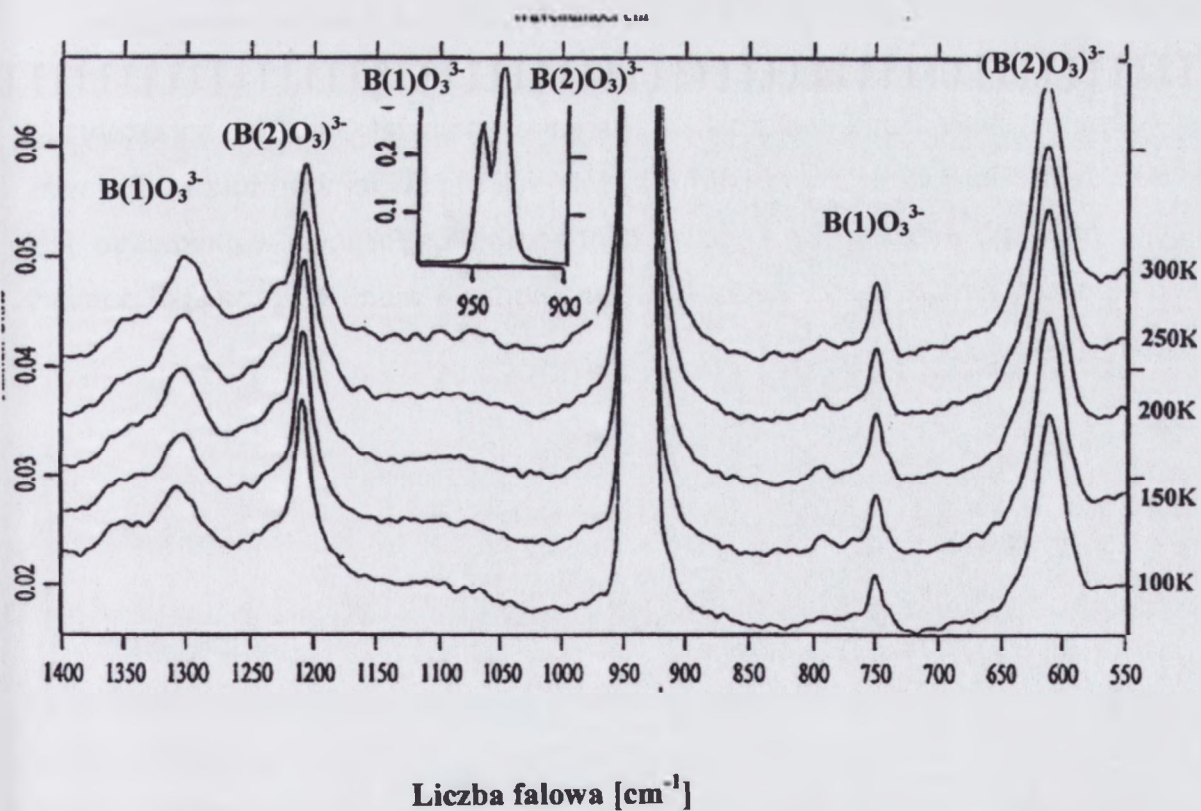
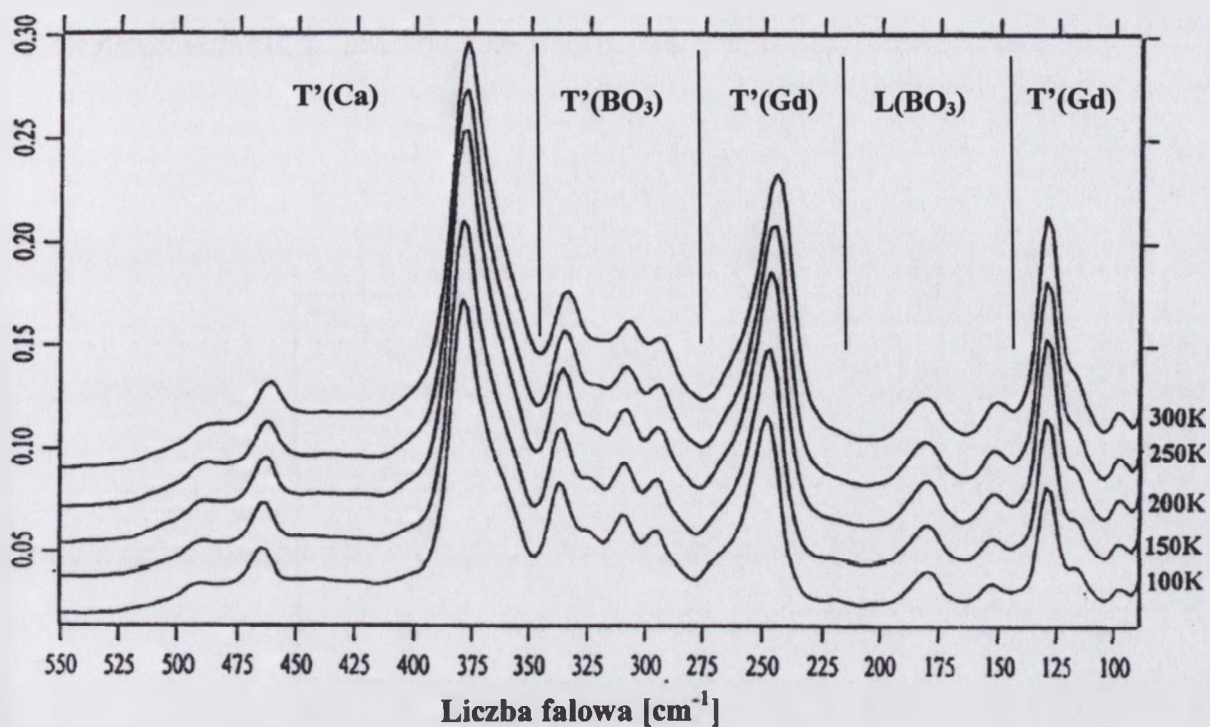
4.3.3.2. Badanie stabilności temperaturowej metodą spektroskopii Ramana

Celem badań było określenie stabilności temperaturowej sieci krystalicznej. Badania przeprowadzono na spektrometrze FT BRUKER IFS66 FRA 106. Próbki były umieszczane w uchwycie LINKAM THM 600, wyposażonym w grzejnik TSM 91 LINKAM. Termiczną stabilność sieci GdCOB oceniano w zakresie temperatur od 100 do 400K dla próbek o orientacji [010]. Wahania temperatury nie przekraczały wartości 0.1K.

Temperaturowe zmiany widm Ramana w obszarze bliskiej podczerwieni pokazano na rysunku 64. Pasma poszczególnych modów są wąskie i całkowicie odseparowane. Mody drgań sieciowych związane z libracjami $\text{BO}_3 - \text{L}(\text{BO}_3)$ zawierają się w obszarze wartości liczby falowej 150 do 220 cm^{-1} , z translacjami $\text{BO}_3 - \text{T}'(\text{BO}_3) - 275 \div 350 \text{ cm}^{-1}$, modom związanym z translacjami jonów Gd^{3+} wewnątrz grupy $\text{GdO}_6 - \text{T}'(\text{Gd})$ odpowiadają liczby falowej od 220 do 275 cm^{-1} , a translacjom jonów Ca^{+2} wewnątrz grupy $\text{CaO}_8 - \text{T}'(\text{Ca}) - 350 \div 500 \text{ cm}^{-1}$ [85, 86].

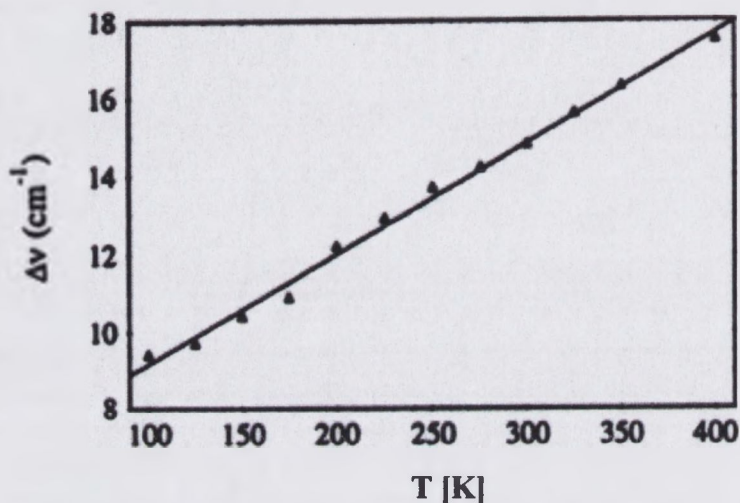
W obszarze $600 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ stwierdzono trzy pasma w których zgrupowane są linie spektralne: $1350 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, $950 - 930 \text{ cm}^{-1}$ (najsilniejsze) i $750 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Związane są one z wewnętrznymi modami drgań planarnego anionu BO_3^{3-} [86]. W strukturze GdCOB można wyróżnić dwa rodzaje trójkątów BO_3 (o czym była mowa w rozdziale 2.2.). Potwierdza to uzyskane widmo Ramanowskie. Wewnątrz każdego pasma znajdują się dwie linie, wskazujące na obecność w strukturze dwóch rodzajów trójkątów $(\text{BO}_3)^{3-}$ o różnej długości wiązań B-O. Im mniejsza odległość pomiędzy atomami B-O tym większa częstotliwość drgań. Dlatego też piki związane z grupą $\text{B}(1)\text{O}_3$ mają większą częstotliwość, niż piki związane z grupą $\text{B}(2)\text{O}_3$. Wyższe intensywności linii związanych z grupami $\text{B}(2)\text{O}_3$ są dowodem istnienia w strukturze dwóch grup $\text{B}(2)$ i jednej $\text{B}(1)$.

Zmiany kształtu linii widmowych w całym badanym zakresie temperatur są nieznaczne. Wzrost szerokości linii widmowych ze wzrostem temperatury do 400K wynosi od 12 do 21% i nie obserwuje się żadnego przesunięcia ze zmianą temperatury. Ten wynik świadczy o stabilności sieci kryształu (związku).



Rys. 64. Widma Ramana kryształu GdCOB zarejestrowane w zakresie temperatur 100 – 400K. Rejestracja w geometrii (Y(Z,Z)-Y).

Temperaturowa zmiana szerokości połówkowej linii 181 cm^{-1} odpowiadającej libracji BO_3 jest pokazana na rysunku 65. Zależność jest liniowa, a zmiana szerokości wynosi ok. 20% na 100 K.



Rys. 65. Szerokość połówkowa linii 181 cm^{-1} modu $L(\text{BO}_3)$ w funkcji temperatury.

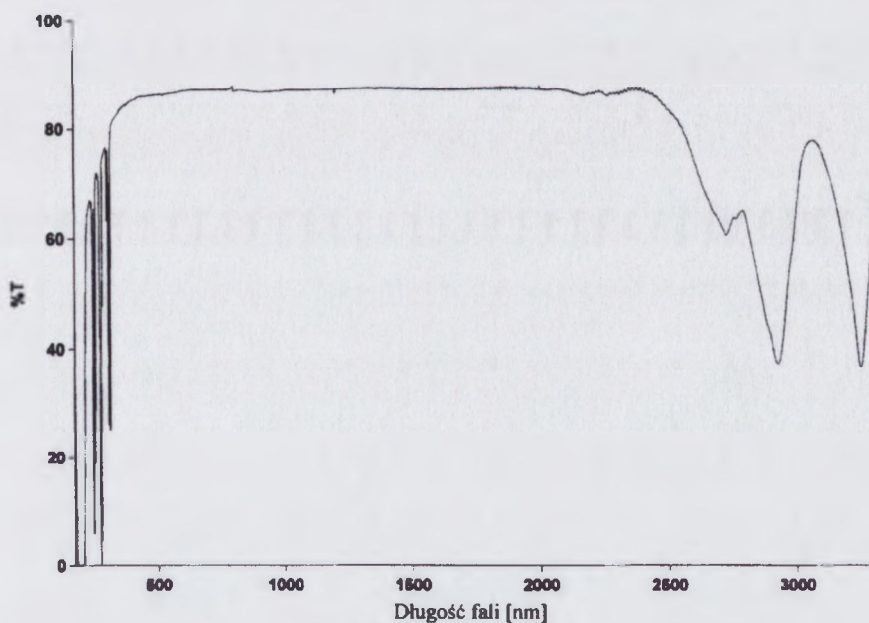
Zgodnie z wynikami spektroskopii Ramana, kryształ GdCOB charakteryzuje się niską dynamiką wibracji molekularnych i wibracji sieci w temperaturze pokojowej. Zatem można powiedzieć, że kryształ tlenoboranu gadolinowo-wapniowego jest stabilny termodynamicznie, co wykazały zarówno badania widm Ramana jak i pomiary ciepła właściwego.

4.3.4. Własności optyczne i laserowe monokryształów GdCOB:Nd³⁺

4.3.4.1. Własności spektroskopowe

4.3.4.1.a. Transmisja

Transmisja niedomieszkowanego monokryształu w zakresie od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni jest podstawowym elementem decydującym o jakości optycznej materiału laserowego. Pomiar transmisji prowadzono na próbkach o grubości 4,5 mm, wyciętych z rdzenia kryształu jak też z obszaru bezrdzeniowego. Kierunek padającej wiązki był zgodny z kierunkiem krystalograficznym [010]. Widmo transmisji niedomieszkowanego monokryształu GdCOB pokazano na rysunku 66.



Rys.66. Widmo transmisji monokryształu GdCOB.

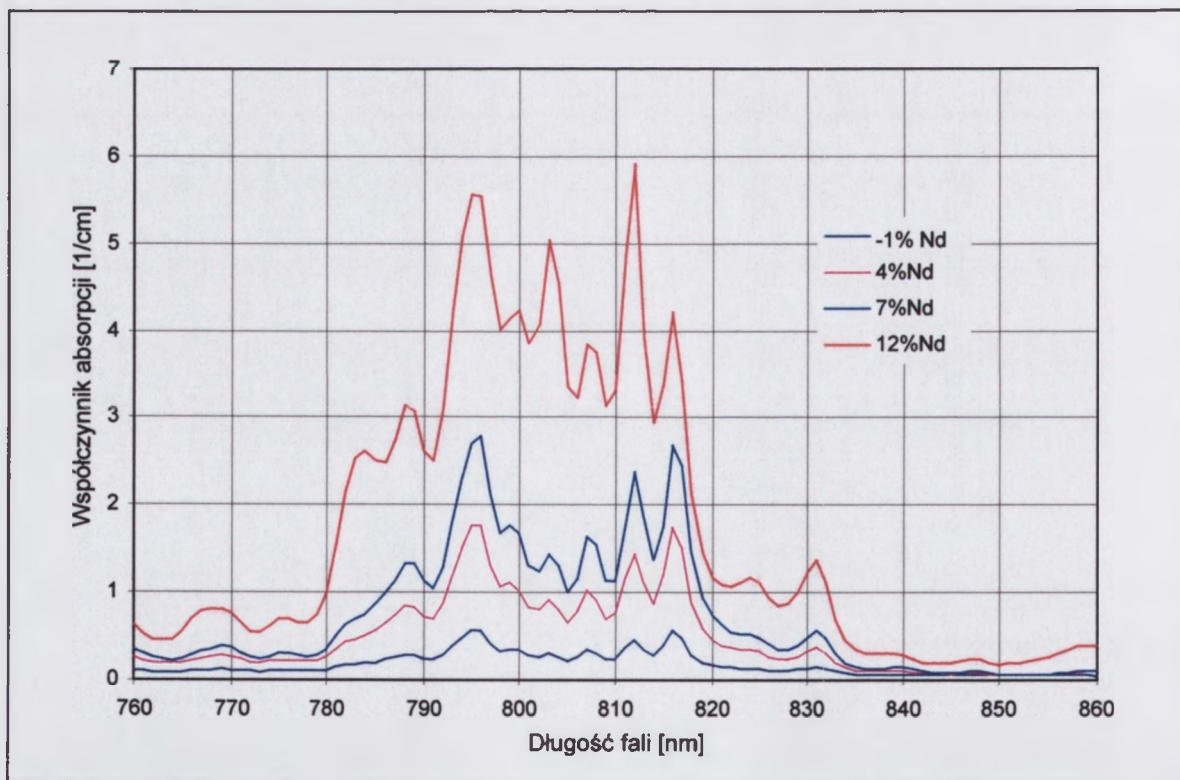
Badany monokryształ charakteryzuje się stałą i wysoką transmisją (ok. 85%) w zakresie od 300 nm do 2500 nm, niezależnie od miejsca z którego zostały pobrane próbki. Świadczy to o dobrej jakości optycznej otrzymanych monokryształów a także o tym, że rdzeń nie wpływa na transmisję światła.

Szerokie pasmo absorpcji obserwowane w zakresie spektralnym powyżej 2500 nm związane jest z obecnością grup OH. Wygrzewanie próbki w 1100°C w czasie 10 godzin nie zmieniło obrazu widma w tym paśmie, co oznacza, że grupy OH

znajdują się wewnątrz kryształu, a nie na jego powierzchni. Obecność grup OH w objętości kryształu nie wpływa jednak na jego jakość optyczną, ponieważ omawiane pasmo leży poza wymaganym dla nieliniowych kryształów laserowych zakresem transmisji.

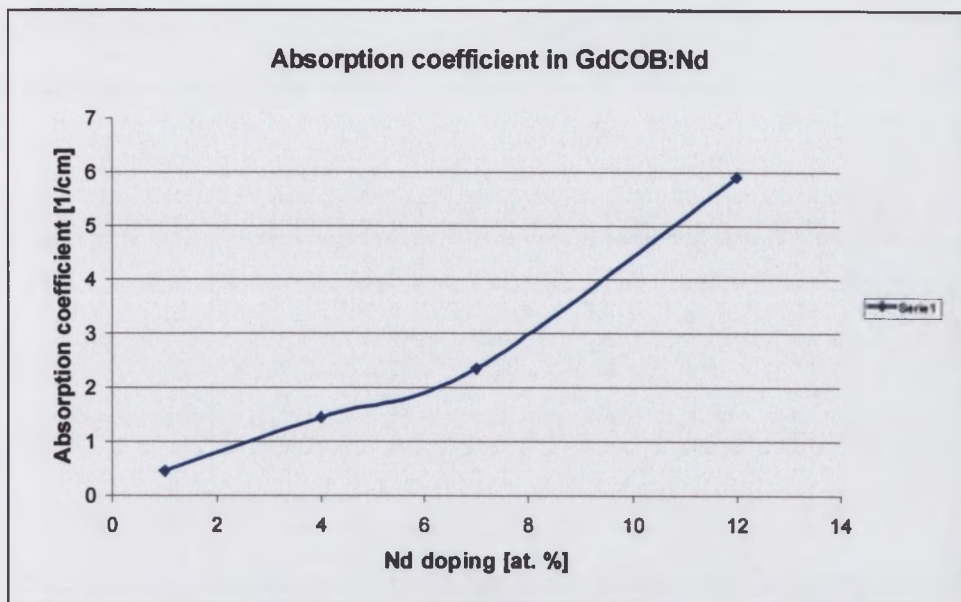
4.3.4.1.b. Absorpcja

Widmo absorpcji kryształów otrzymanych metodą Czochralskiego domieszkowanych jonami Nd^{3+} o stężeniu w zakresie od 1%at. do 12%at pokazano na rysunku 67. Grubość próbek wynosiła 3,8 mm. Na wykresie przedstawiono współczynnik absorpcji w paśmie 790-820nm, związanym z wzbudzeniem na poziom metastabilny $^4F_{5/2}$.



Rys. 67. Widmo absorpcji GdCOB:Nd^{3+} dla przejścia $^4I_{9/2} - ^4F_{5/2}$.

Wartość współczynnika absorpcji rośnie prawie liniowo ze wzrostem stężenia neodymu, co ilustruje rysunek 68.



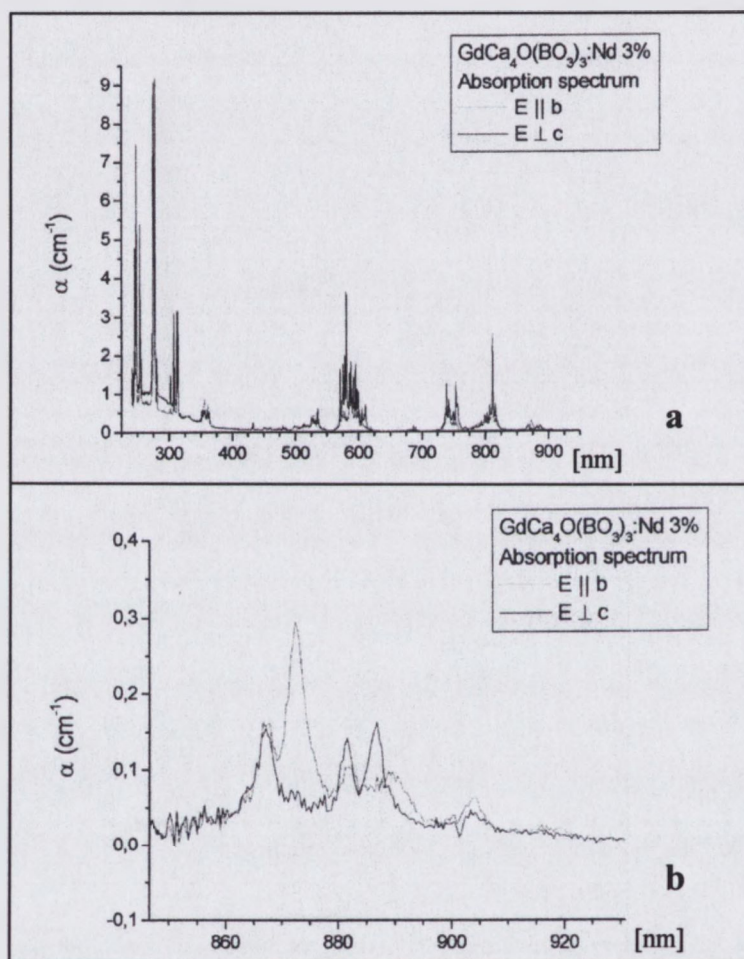
Rys. 68. Zależność współczynnika absorpcji w kryształach GdCOB od domieszkowania Nd (% at.) dla długości fali 813 nm.

Absorpcję w świetle spolaryzowanym w zakresie widma od UV do bliskiej podczerwieni pokazano na rysunku 69. Próbki przygotowano w postaci prostopadłościaków o krawędziach równoległych do trzech osi krystalograficznych a, b, c długość krawędzi wynosiła 4,5 mm. Pozwoliło to na przeprowadzenie pomiarów absorpcji spolaryzowanej. Absorpcję rejestrowano dla dwóch polaryzacji światła: równoległej do kierunku osi b i prostopadłej do c .

W obszarze UV występują trzy pasma absorpcyjne przy długościach fali 249 nm, 274 nm i 310 nm odpowiadające przejściom Gd^{3+} odpowiednio z poziomu $^8S_{7/2}$ na poziomy wzbudzone 6D_j , 6I_j i 6P_j [2]. Pozostałe pasma absorpcyjne związane są z atomami Nd. Pasma 570-610 nm odpowiada przejściom na poziomy 4G_J , pasmo 730-760 nm przejściom na poziomy $^4F_{7/2}$ i $^4S_{3/2}$, pasmo 800-820 nm przejściom z poziomu $^4I_{9/2}$ na poziomy $^4F_{5/2}$ i $^2H_{9/2}$. Na rysunku 6b pokazano widmo absorpcji spolaryzowanej w zakresie 860 – 890 nm. Widać wyraźnie anizotropię optyczną kryształu. Szczególnie może to być istotne przy wzbudzaniu akcji laserowej przez bezpośrednie pompowanie na poziom $^4F_{3/2}$. Współczynnik absorpcji jest dwukrotnie większy dla fali spolaryzowanej równoległe do osi b w porównaniu do polaryzacji $E \perp c$. Współczynnik ten określono z zależności:

$$\alpha = A/0,43 \cdot d \quad A \text{ – absorbancja, } d \text{ – grubość próbki}$$

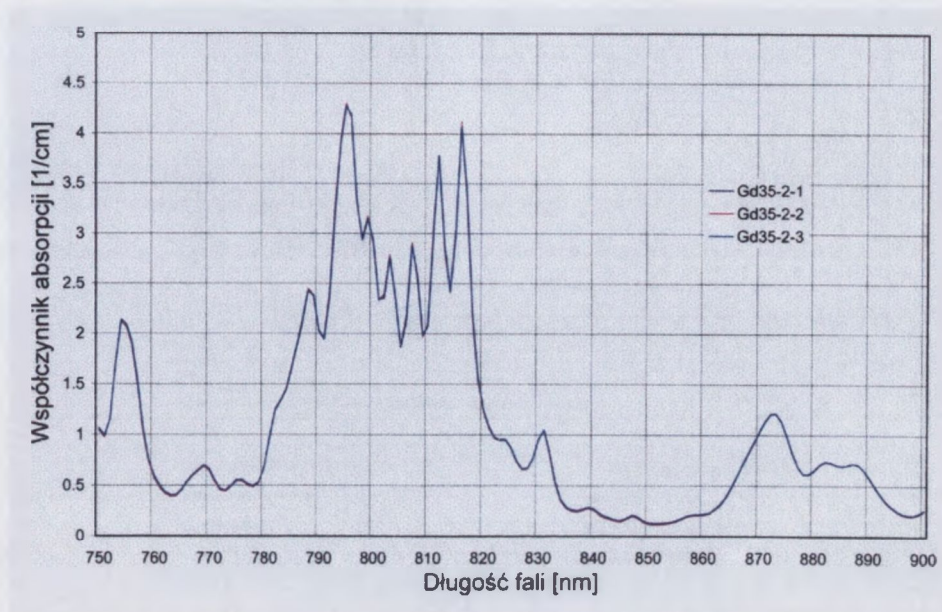
Z prezentowanego widma wynika, że w obszarze 530 nm – czyli dla długości fali odpowiadającej generacji drugiej harmoniczej lasera Nd:YAG 1064 nm, absorpcja badanego kryształu jest nieznaczna. Oznacza to, że samoabsorpcja fali drugiej harmoniczej wytworzonej w wyniku konwersji energii w badanym materiale jest niewielka.



Rys. 69. Widmo absorpcji w świetle spolaryzowanym kryształu GdCOB domieszkowanego jonami Nd: a) zakres widmowy 200-900 nm, b) zakres widmowy 850 – 920 nm.

W celu stwierdzenia, czy domieszka neodymu wbudowuje się jednakowo w sieć krystaliczną w obszarze rdzenia i w obszarach pozardzeniowych, wykonano porównawcze pomiary absorpcji na próbkach zawierających rdzeń. Na każdej próbce wykonano pomiary w trzech punktach: w środku i w dwóch punktach poza rdzeniem. Absorpcję mierzono w obszarze widma 790-820nm, związanego z wzbudzeniem na poziom metastabilny ${}^4F_{5/2}$. Przykładowy wykres zależności

współczynnika absorpcji od długości fali dla kryształu o zawartości Nd równej 12%at pokazano na rysunku 70.



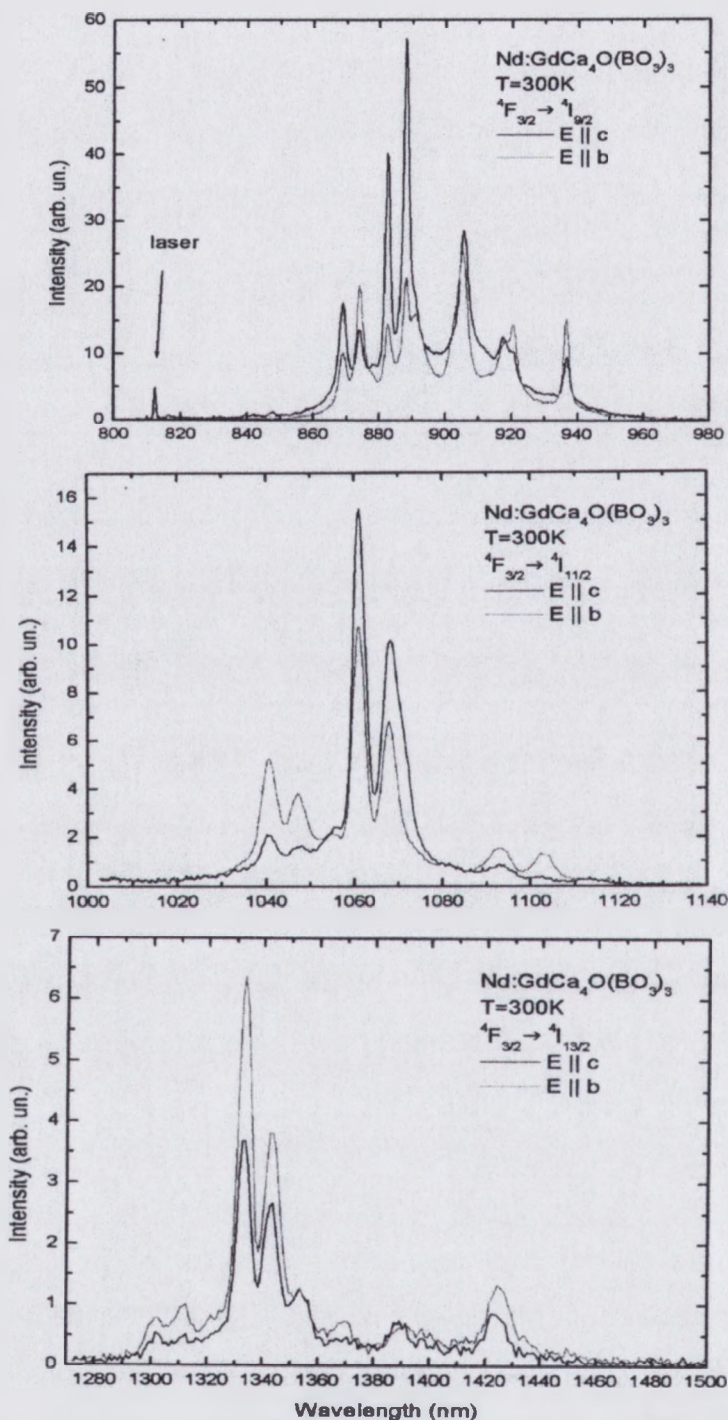
*Rys. 70. Współczynnik absorpcji kryształu GdCOB:Nd³⁺ 12%at. Rysunek zawiera trzy krzywe, które całkowicie się pokrywają:
krzywa 1 – obszar rdzenia
krzywe 2, 3 – obszar poza rdzeniem.*

Przedstawione widmo, nie wykazuje żadnych różnic w wartości współczynnika absorpcji pomiędzy punktami w obszarze rdzenia i poza rdzeniem. Identyczne wyniki dały pomiary dla niższych zawartości domieszki Nd.

4.3.4.1.c. Luminescencja

W celu uzyskania efektywnej akcji laserowej stężenie jonów neodymu w matrycy GdCOB powinno zawierać się w granicach 7 – 12%at. Natomiast w badaniach widm emisyjnych, tak wysoka zawartość aktywatora jest niekorzystna, gdyż powoduje relaksację krzyżową i wygaszanie stężeniowe. Dlatego też w badaniach uzyskanie widm o wysokiej rozdzielczości wymaga niższego stężenia domieszki. W związku z tym do celów tych badań zawartość jonów Nd³⁺ wynosiła 2-4%at.

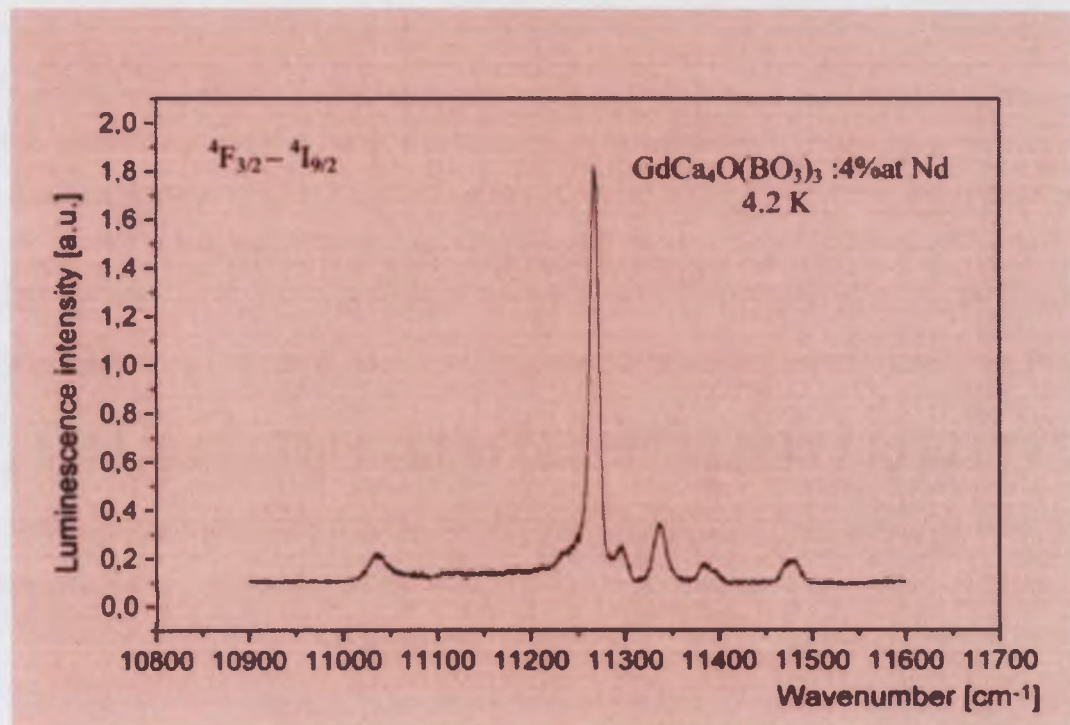
Wykonano badania spolaryzowanej fluorescencji monokryształu domieszkowanego Nd 3%at. Kryształ otrzymano ze wsadu przygotowanego metodą syntezy w fazie stałej. Próbkę przygotowano w postaci prostopadłościanów o wymiarach 5x5x4 mm³. Długość fali wzbudzenia wynosiła 812 nm.



Rys.71. Luminescencja kryształu GdCOB : Nd³⁺ 3%at w temperaturze 300K dla przejść $^4F_{3/2} - ^4I_J$, w zakresie od 800 nm do 1500 nm.

Widma uzyskane w temperaturze 300K dla przejść $^4F_{3/2} - ^4I_J$ pokazano na rysunku 71. Fluorescencja jest silnie spolaryzowana. Widać to szczególnie dla linii o długości fali 881 nm i 887 nm związanych z przejściem $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$. Natężenie

fluorescencji o polaryzacji równoległej do osi c jest trzykrotnie większe od fluorescencji o polaryzacji równoległej do kierunku b . W przypadku fluorescencji związanej z przejściem z poziomu ${}^4F_{3/2}$ na poziom ${}^4I_{11/2}$ o długości fali 1060 – 1063 nm, różnice obserwowane w natężeniu dla obu polaryzacji są znacznie mniejsze, chociaż i w tym przypadku dominuje natężenie dla polaryzacji w kierunku c . Natomiast dla przejścia ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ natężenie luminescencji o polaryzacji równoległej do osi b jest większe w porównaniu do polaryzacji równoległej do osi c .



Rys .72. Luminescencja kryształu $GdCOB : Nd^{3+}$ (4%at.) w temperaturze 4,2K.

Pomiar luminescencji dla przejścia ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ kryształu domieszkowanego jonami Nd^{3+} 4%at w temperaturze 4,2K wykazał obecność 6-ciu pików – rysunek 72. Tymczasem, jak pokazano w rozdziale 2.4.1., z budowy struktury pasmowej należy spodziewać się 5-ciu pików, odpowiadających starkowskiemu rozszczepieniu poziomu ${}^4I_{9/2}$. Stąd można wyciągnąć wniosek że atomy domieszki Nd mogą zajmować położenia w sieci nie tylko przypisane atomom Gd, ale także mogą podstawiać atomy Ca. Wykonano porównawcze widma spektralne dla kryształu „ as grown „ i wygrzanego w atmosferze tlenu w 1150⁰C w czasie 10 godzin. W każdym przypadku uzyskano identyczne widmo, co

świadczy o stabilności jonu Nd^{3+} (w silnie utleniającym środowisku nie zmienia się stopień utlenienia).

Reasumując badania spektroskopowe wykazały, że otrzymane monokryształy posiadają szerokie pasmo transmisji optycznej. Stwierdzono obecność grup OH, które ograniczają pasmo transmisji od strony podczerwonej części widma. Widma absorpcyjne i fluorescencyjne dla kryształów domieszkowanych jonami Nd^{3+} potwierdziły anizotropowy charakter kryształu GdCOB.

Widma absorpcji kryształów domieszkowanych jonami Nd^{3+} nie wykazały żadnych różnic pomiędzy obszarem rdzenia i pozardzeniowym.

Ilość linii w widmie luminescencji GdCOB: Nd^{3+} jest większa niż wynika to z rozszczepienia starkowskiego multipletu $^4I_{9/2}$, co świadczy o tym, że jony ziem rzadkich lokują się nie tylko w pozycje Gd, ale też zajmują węzły przypisane atomom Ca(1) i Ca (2). Rezultat ten potwierdza wnioski wysunięte w punkcie 4.3.2.6.

Równolegle przeprowadzono badania spektroskopowe dla materiału wsadowego uzyskanego metodą zol-żel. Opis tych badań i wyniki będą przedstawione w pracy [87] przyjętej do druku. Potwierdziły one przedstawione wcześniej wnioski dotyczące obsadzania jonów ziem rzadkich w pozycje zarówno gadolinu jak i wapnia oraz wykazały niezależność uporządkowania strukturalnego kryształu tlenoboranu gadolinowo-wapniowego od metody przygotowania zsyntezowanego materiału.

4.3.4.2. Badania dwójtomności GdCOB metodami polaryzacyjno-optycznymi

Metody polarymetryczne bazują na analizie stanu polaryzacji promieniowania elektromagnetycznego, przechodzącego lub odbitego od badanej próbki. Analiza uzyskanych map i ich przekrojów pozwala na określenie różnic współczynników załamania i umożliwia ocenę optycznej jednorodności badanej próbki.

Prezentowane badania zostały przeprowadzone w układzie konsoskopu optycznego z laserem He-Ne (632.8 nm) [95,96], a także w skonstruowanym w ITME układzie spektropolarymetru liniowego. Liniowy spektropolarometr, którego szczegółowa konstrukcja i zasady działania zostały opisane w pracach [94-97], składa się ze 100 W lampy halogenowej, monochromatora siatkowego, dwóch polaryzatorów liniowych. Detektorem jest kamera TV z matrycą CCD. Spektropolarometr umożliwia mapowanie wartości wybranego parametru dyspersyjnego w płaszczyźnie próbki pomiarowej (także pozyskanie odpowiednich przekrojów map : poziomych i pionowych), jak również zależności tego parametru od długości fali w dowolnym punkcie próbki, w szerokim zakresie spektralnym (od ok. 500 do ok. 1200 nm). Próbka jest umieszczana pomiędzy polaryzatorem (P), a analizatorem (A). Obrazy polaryskopowe dla danej długości fali są rejestrowane na twardym dysku komputera najpierw w układzie analizatora równoległego z polaryzatorem (A || P), a następnie w układzie analizatora skrzyżowanego z polaryzatorem (A X P), przy niezmiennym azymucie osi przepuszczania polaryzatora: +45°. Korzystając z zarejestrowanych obrazów polaryskopowych, wyliczono mapy parametrów BDC związanych z dyspersją optyczną dwójłomności:

$$BDC = \Delta n(\lambda_i) / \Delta n(\lambda_{i+1}) \quad (23)$$

gdzie: BDC –dyspersja dwójłomności

$\Delta n(\lambda_i)$ – dwójłomność współczynnika załamania dla określonej długości fali λ_i

$\lambda_{i+1} - \lambda_i$ - krok zmiany długości fali [nm] : zwykle równy 5 nm.

Dwójłomność można wyliczyć z cosinusa opóźnienia fazowego φ pomiędzy promieniami zwyczajnym i nadzwyczajnym:

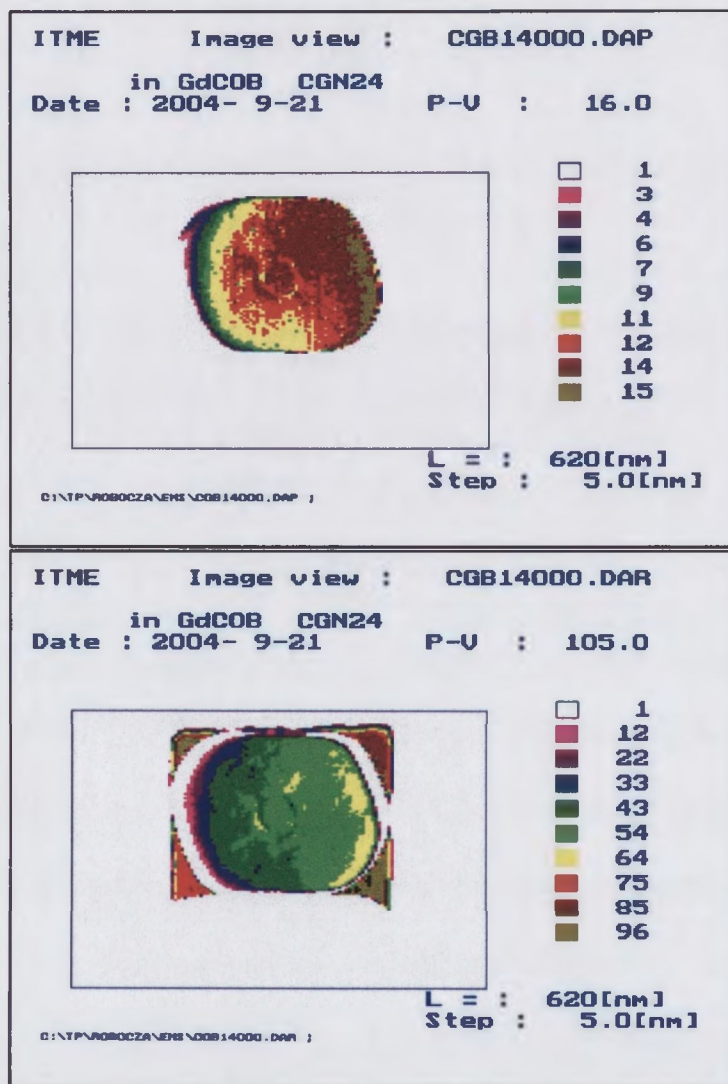
$$\cos\varphi(\lambda_i) = 2\pi d(\Delta n(\lambda_i)) / \lambda_i \quad (24)$$

gdzie d jest grubością próbki.

Natomiast sam cosinus można wyliczyć z wartości natężeń wiązki promieniowania za analizatorem (A), mierzonych w układzie skrzyżowanych i równoległych polaryzatorów. Pozostałe zależności, dyskusja błędów oraz szczegółowy sposób pomiaru podane są w pracy [94].

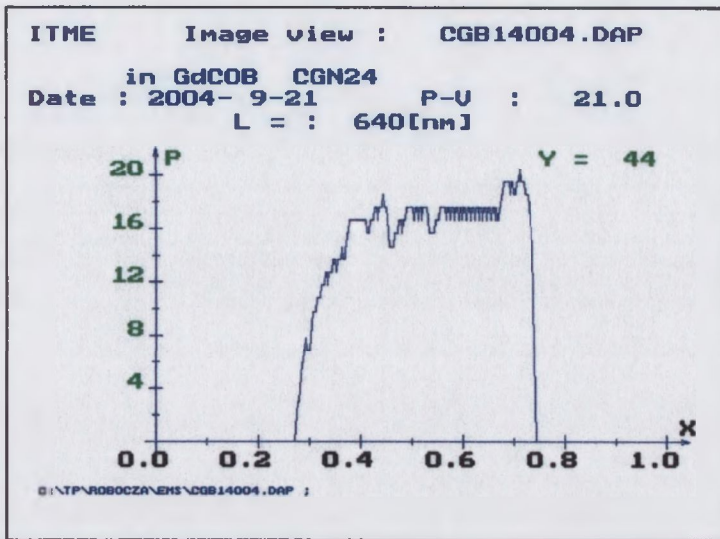
Polaryskopowy obraz próbki o orientacji prostopadłej do kierunku wzrostu pokazano na rysunku 73. Kryształ został otrzymany w procesie w którym

długookresowe fluktuacje temperatury wynosiły około 15K (sterowanie automatyczne). Poszczególne kolory oznaczają wartość natężenia wiązki promieniowania rejestrowanego przez kamerę TV. W środku wyraźnie widoczna jest granica rdzenia. W obszarze przyrdzeniowym wartości natężenia promieniowania są zbliżone, a więc i dwójłomność jest jednakowa,.



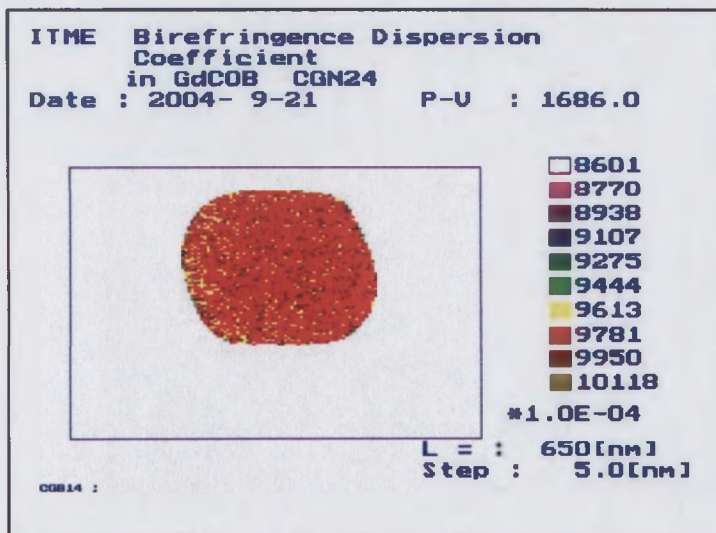
Rys. 73. Obrazy polaryskopowe A X P (u góry) i A II P (na dole) kryształu GdCOB dla długości fali 620 nm. W środku widoczna granica rdzenia.

Zmiany natężenia wiązki wzdłuż przekroju poziomego wyżej przedstawionego obrazu polaryskopowego pokazano na rysunku 74. Obszar rdzenia jest zawarty pomiędzy wartościami $x= 0,45$ i $x= 0,55$. W całym przekroju próbki rejestrowane natężenie jest prawie stałe, natomiast na granicy rdzenia obserwuje się skokowy spadek natężenia.



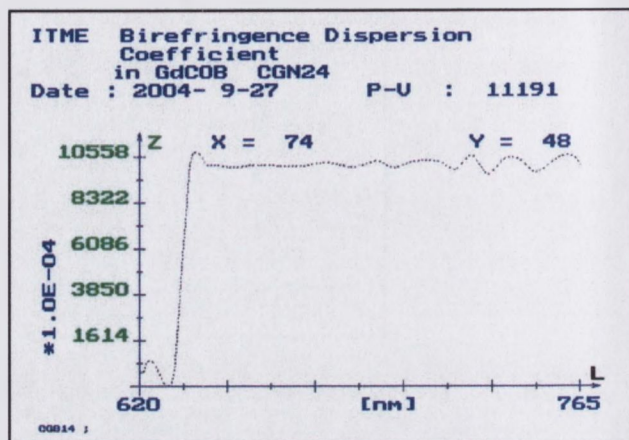
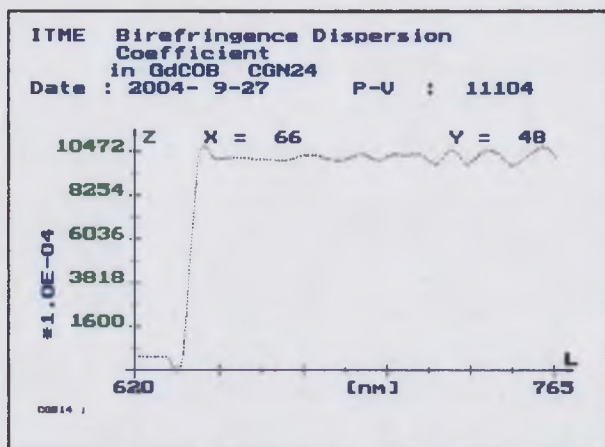
Rys. 74. Natężenie wzdłuż przekroju poziomego obrazu polaryskopowego A X P kryształu GdCOB dla długości fali 640 nm. W części środkowej widoczne granice rdzenia dla x od 0,45 do 0,55.

Korzystając z obrazów polaryskopowych, wyliczano wartości parametrów dyspersyjnych B (pseudodwójłomność) i BDC. Pseudodwójłomność jest parametrem zawierającym informację zarówno o dwójłomności jak i o głównym azymucie optycznym w danym punkcie próbki. Mapę parametru BDC pokazano na rysunku 75. Obraz jest niemal jednobarwny, co oznacza, że dyspersja dwójłomności jest jednakowa na całej powierzchni próbki.



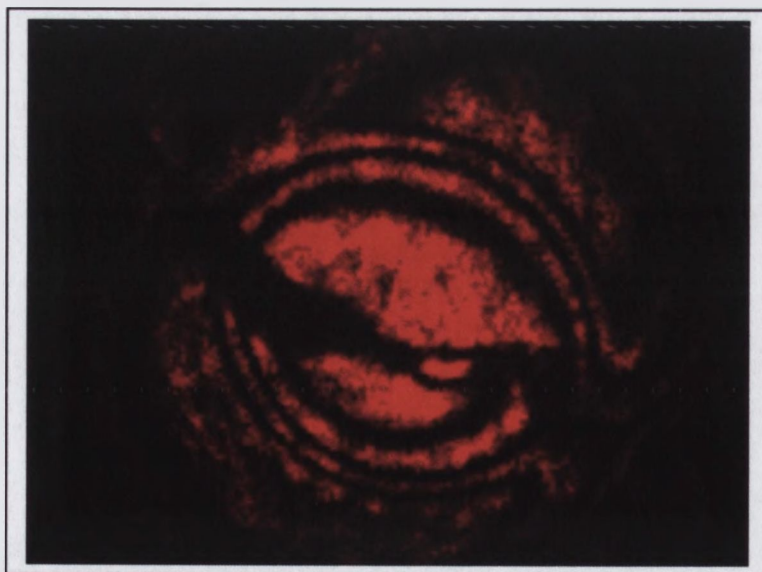
Rys. 75. Mapa parametru BDC kryształu GdCOB dla długości fali 650 nm.

Dyspersja dwójłomności nie zależy od długości fali światła przy jakiej jest badana próbka, co widać na wykresach zależności parametru BDC od długości fali – rysunek 76. Parametr BDC jest stały w funkcji długości fali, a jego wartość w obszarze rdzenia i poza nim jest taka sama, co jest zgodne z obrazem na rys. 75.



Rys. 76. Zależność parametru BDC od długości fali w dwóch punktach próbki: $(x,y)=(66,48)$ w środku rdzenia; $(x,y)=(74,48)$ obok rdzenia.

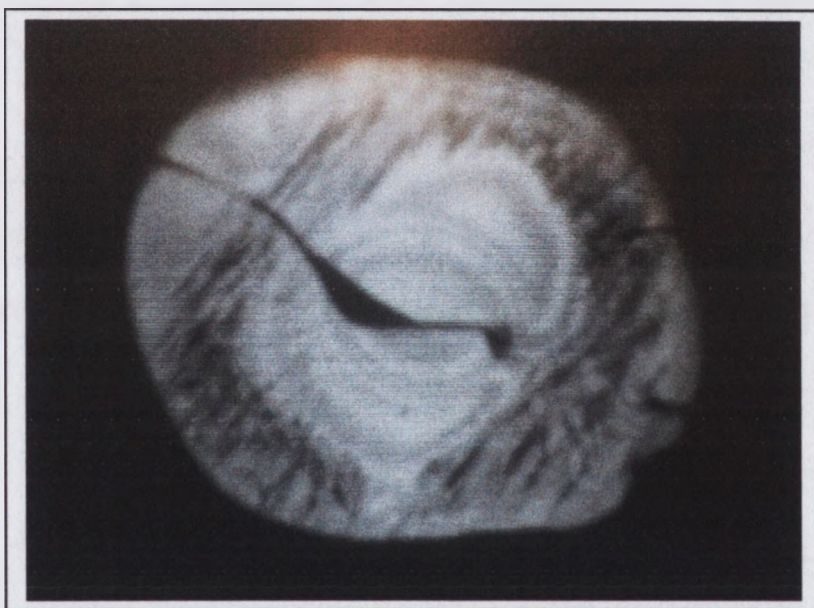
W celu sprawdzenia, jak wpływa stabilność sterowania mocą w procesie wzrostu na rozkład dwójłomności, wykonano badania próbki pochodzącej z kryształu otrzymanego przy minimalnych fluktuacjach temperatury (około 5K). Na rysunku 77 pokazano obraz konoskopowy tej próbki.



Rys. 77. Obszar rdzenia w kryształ GdCOB widoczny w obrazie konoskopowym . (próbka w czasie obróbki pękła wzdłuż płaszczyzny łupliwości)

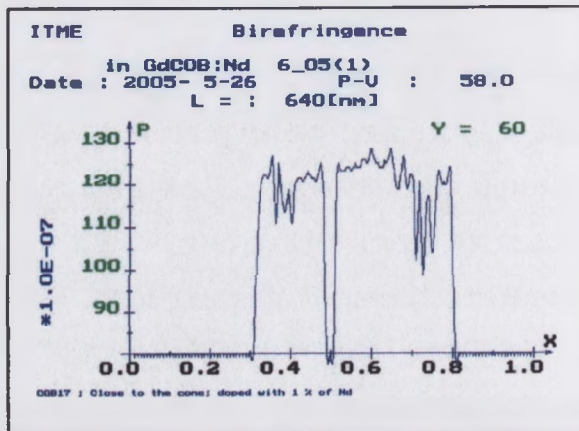
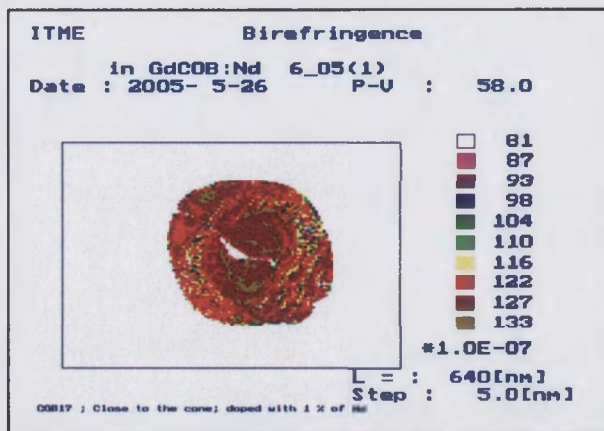
Na granicy rdzenia obserwuje się prążki interferencyjne o stałej różnicy faz pomiędzy falą zwyczajną i nadzwyczajną tzw. izochromaty, natomiast nie ma ich w samym rdzeniu oraz poza rdzeniem. Brak prążków oznacza stałą wartość dwójłomności w obszarze rdzenia. Na granicy wartość dwójłomności zmienia się skokowo i następnie znowu zachowuje stałą wartość.

Obraz polaryskopowy wyżej omawianej próbki – rysunek 78 wykazuje doskonale widoczny, prawie bezdefektowy obszar rdzenia i nieco zdefektowany obszar przylegający.

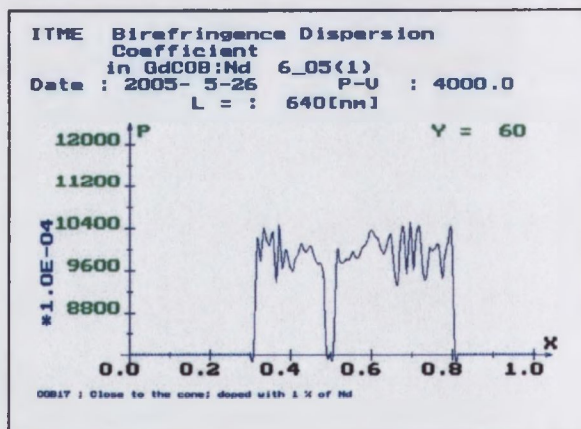
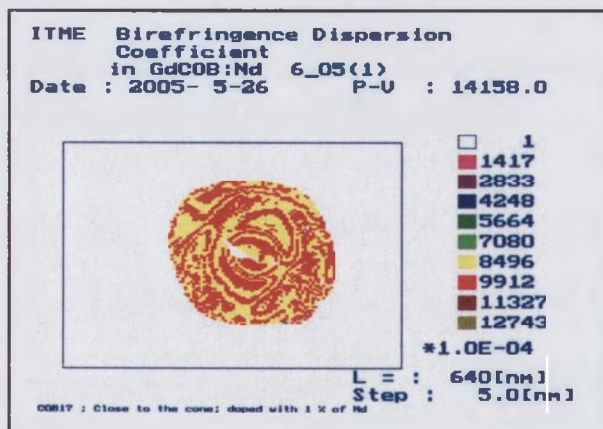


Rys. 78. Obraz polaryskopowy (A II P, 700 nm) próbki z kryształu otrzymanego przy małych wahanjach temperatury w procesie wzrostu.

Wartości pseudodwójłomności mierzone wzdłuż przekroju poziomego powyższej próbki pokazano na rysunku 79. Jednorodność barwy w obszarze rdzenia jest znacznie większa niż poza nim. Oscylacje parametru B są wyraźnie mniejsze w rdzeniu niż w pozostałym obszarze. Również i w tym przypadku rejestruje się skokowe zmiany wartości pseudodwójłomności na granicy rdzenia.

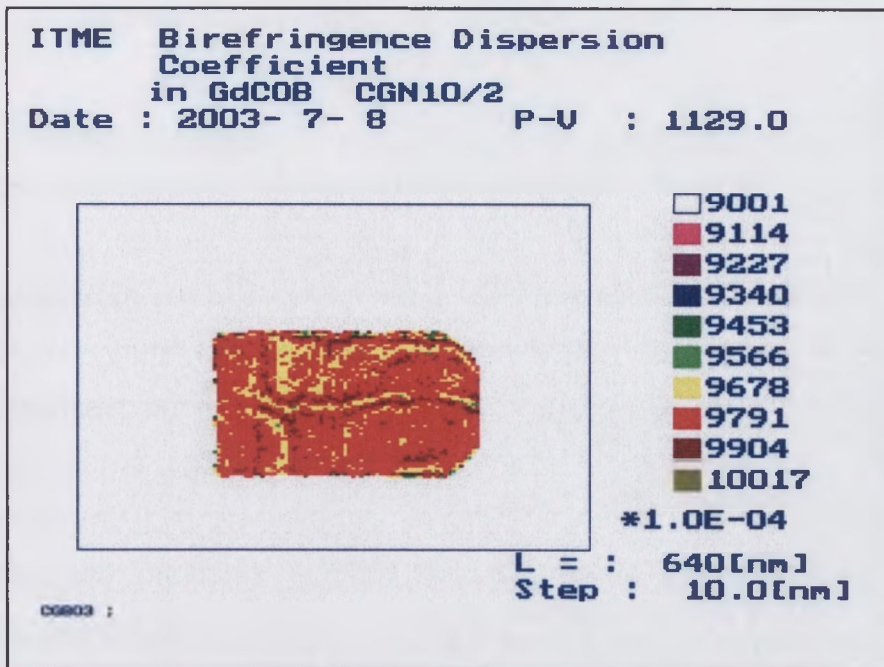


Rys. 79. Mapa parametru B (pseudodwójność) i jej przekrój poziomy w próbce GdCOB, (długości fali 640 nm). Rdzeń jest zawarty pomiędzy wartościami $x = 0,4$ i $x = 0,6$. (biały obszar na mapie B oraz linia przy wartości $x=0,5$ na wykresie jest wynikiem pęknięcia próbki).



Rys. 80. Mapa parametru BDC i jej przekrój poziomy, dla długości fali 640 nm. Rdzeń jest zawarty pomiędzy wartościami $x = 0,4$ i $x = 0,6$

Rysunek 81 przedstawia mapę parametru BDC wykonaną na próbce wyciętej równoległe do kierunku wzrostu. Wzdłuż próbki, przez całą jej długość, rozciąga się obszar oznaczony kolorem żółtym, różniący się wartością dwójności w porównaniu do pozostałej części kryształu. Oś rdzenia jest równoległa do osi kryształu.



Rys. 81. Mapa parametru BDC dla długości fali 640 nm, Płytkę z kryształu GdCOB wyciętą równoległe do kierunku wzrostu.

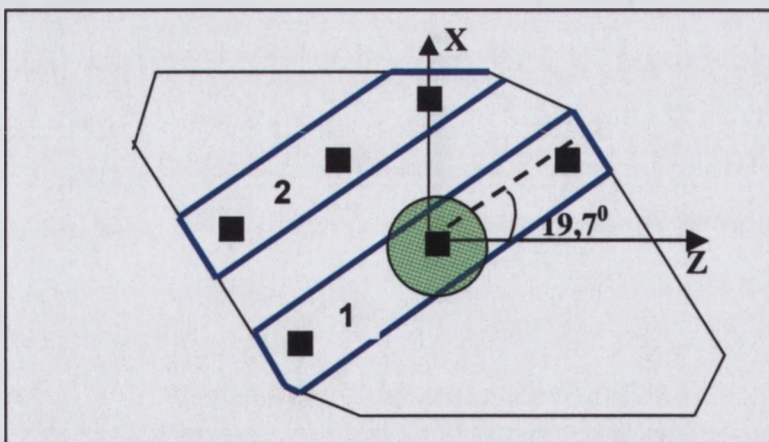
Wykonane badania przy zastosowaniu metod polaryzacyjno-optycznych wykazały, że w kryształach GdCOB, niezależnie od metody otrzymywania, w części centralnej występuje obszar w kształcie walca, oddzielony od reszty kryształu powierzchnią graniczną, na której zachodzi skokowa zmiana dwójłomności naturalnej. Średnica tego obszaru wynosi kilka milimetrów i rozciąga się on przez całą długość kryształu. Wartość dwójłomności w rdzeniu jest stała. Na zewnątrz tego obszaru, w przypadku kryształów otrzymywanych przy niewielkich fluktuacjach temperatury (stała moc w procesie wyciągania) parametry opisujące dwójłomność są również stałe. Skokowa zmiana dwójłomności na granicy rdzenia, prawdopodobnie jest wynikiem zmiany stałej sieci b . Zmiany stałej sieci powodują niewielką dezorientację płaszczyzn sieciowych, co skutkuje zmianami dwójłomności optycznej. Natomiast dla kryształów otrzymywanych przy większych fluktuacjach temperatury (sterowanie automatyczne) rozkład dwójłomności jest bardziej niejednorodny niż w przypadku wyżej opisanym, co można powiązać z większym zdefektowaniem kryształu.

Wyniki uzyskane w badaniach polaryzacyjnych w pełni potwierdzają wnioski z obrazów topografii rentgenowskiej o istnieniu rdzenia w kryształach GdCOB.

4.3.4.3. Generacja drugiej harmonicznej

Celem prezentowanych niżej badań było przede wszystkim porównanie efektywności generacji fali harmonicznej wzbudzanej w różnych obszarach kryształu (centralnej-rdzeń i zewnętrznej). Pomiary prowadzono we współpracy z Instytutem Optoelektroniki WAT. Uzyskana efektywność generacji była stosunkowo niska, co wynikało z ograniczeń dysponowanej przez nas aparatury. O rzeczywistych możliwościach nieliniowej konwersji światła w monokryształach GdCOB, otrzymanych według opisanego w niniejszej pracy technologii, świadczą wykonane w laboratorium w Lyonie i opisane w pracy [90] badania generacji drugiej harmonicznej. Efektywność generacji GdCOB wynosiła 78% w stosunku do $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, kryształ ten wykazuje największą efektywność podwajania częstotliwości [92] wśród dotychczas poznanych materiałów nieliniowych.

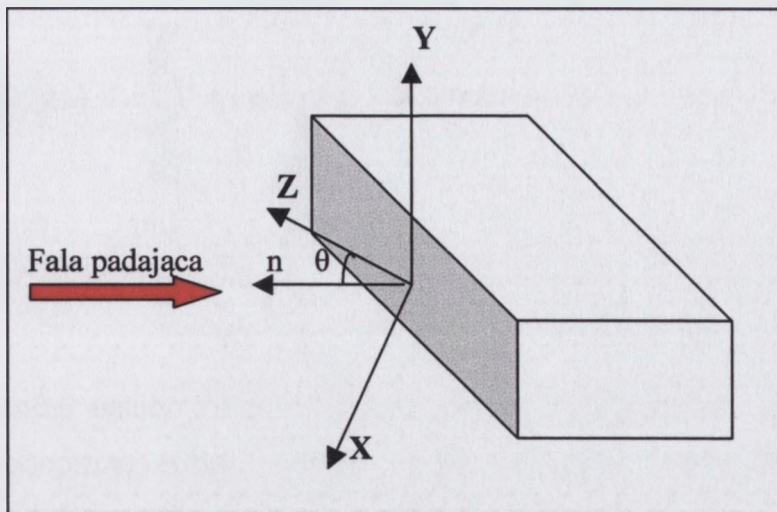
Sposób cięcia kryształu do powyższych badań pokazano na rysunku 82. Z każdego kryształu wycięto cztery płytki o grubości 3,8 mm, po dwie z początkowej i końcowej części. Przeciwległe ściany, przez które przechodził promień światła, zostały wypolerowane.



Rys. 82. Cięcie kryształu GdCOB do badań generacji drugiej harmonicznej.

Środkowe koło oznacza obszar rdzenia, a kwadraty oznaczają punkty pomiaru generacji harmonicznej.

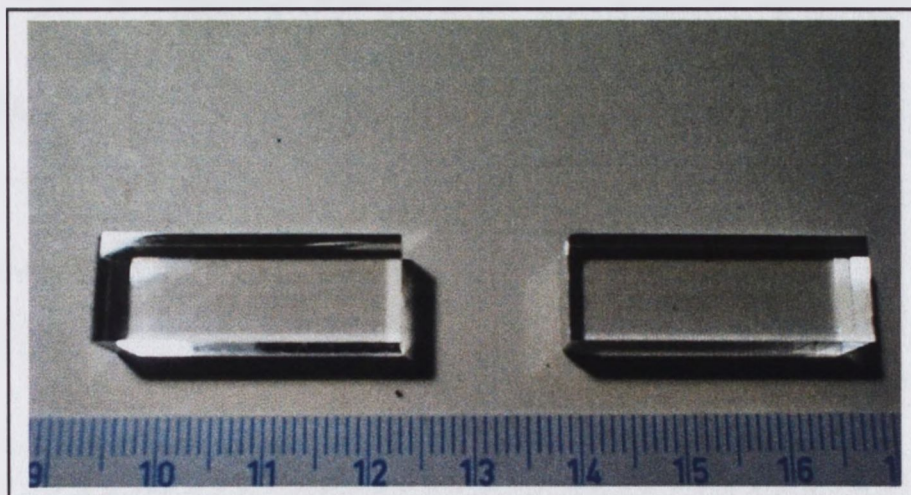
Spośród wielu możliwych kierunków pod jakimi jest możliwe uzyskanie dopasowania fazowego pomiędzy falą padającą a harmoniczną [35], wybrano cięcie o wartościach kątów $(\theta, \varphi) = (19,7^\circ; 0^\circ)$. Przy takim cięciu fala padająca prostopadle na kryształ rozchodzi się w płaszczyźnie (X,Z), co ilustruje rysunek 83.



Rys. 83. Orientacja kryształu względem fali padającej,
n- normalna do powierzchni kryształu, (X,Y,Z) – osie krystalofizyczne.

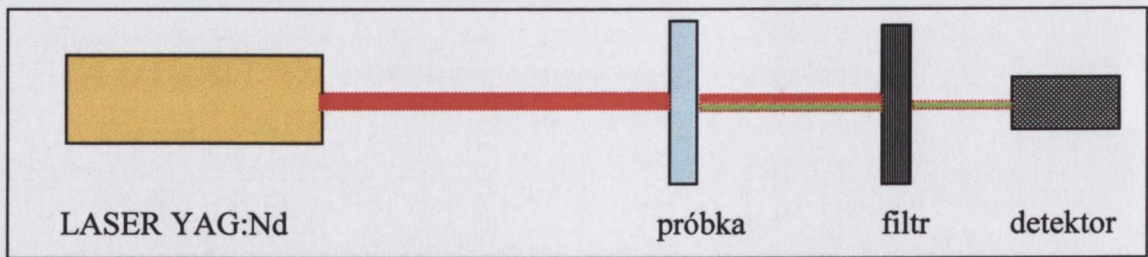
Taka orientacja jest często stosowanym kierunkiem generacji fali harmonicznej. Wybór omawianego cięcia (pomimo, że nie jest to kierunek przy którym uzyskuje się najwyższą możliwą wydajność kwantową) był podyktowany tym, że wiązka światła rozchodząca się w kryształach w jednej z trzech głównych płaszczyzn (X,Y), (X,Z) lub (Y,Z), charakteryzuje się mniejszą rozbieżnością niż poza tymi płaszczyznami [88], ponadto cięcie to jest technicznie najprostsze. Kątowa akceptacja w procesie podwajania częstotliwości wynosi $\pm 0,6^\circ$ [89], co wymusza dokładność cięcia wyższą niż $0,1^\circ$. W naszych warunkach, przy braku koniecznego do tego celu oprzyrządowania było to niemożliwe.

Badane próbki pokazano na rysunku 84.



Rys. 84. Fotografia próbek do badania drugiej harmonicznej.

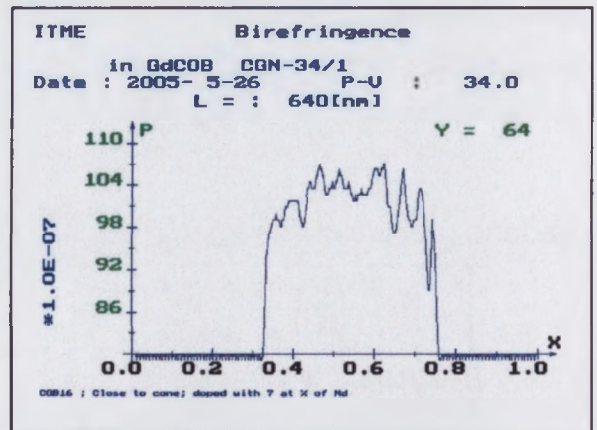
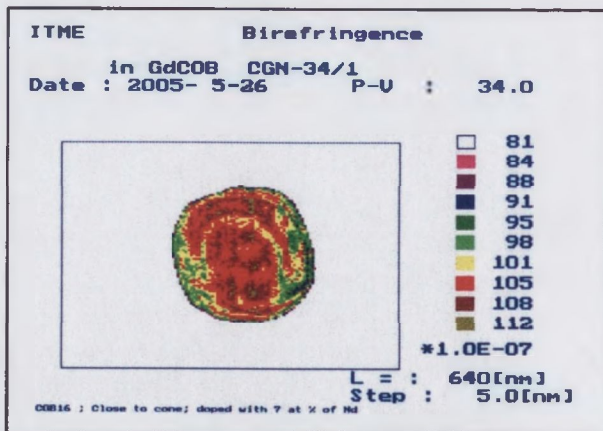
Schemat układu pomiarowego pokazano na rysunku 85.



Rys. 85. Układ do pomiaru generacji drugiej harmonicznej.

Zastosowano laser YAG:Nd o mocy 0.5W i czasie impulsu 0.5ns, emitujący światło o długości fali 1064 nm. Filtr służył do wycięcia z wiązki przechodzącej przez badany kryształ fali o pierwotnej długości. Termiczny detektor rejestrował światło zielone fali drugiej harmonicznej o długości 532 nm.

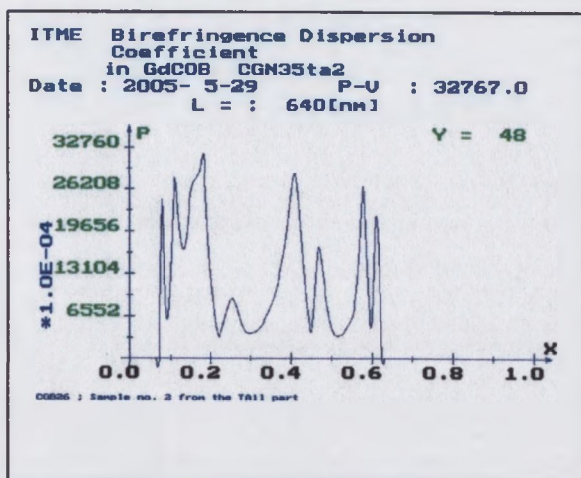
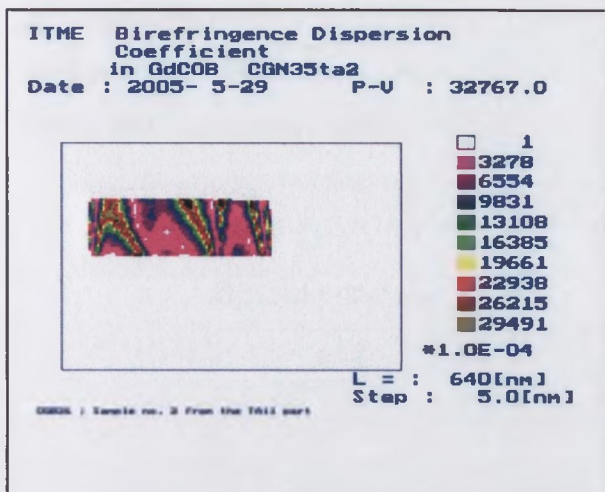
Badania przeprowadzono na próbkach pozyskanych z trzech kryształów. Kryształy oznaczone literami A i B zostały otrzymane ze wsadu przygotowanego metodą syntezy w fazie stałej, przy czym wzrost kryształu A odbywał się w warunkach sterowania automatycznego, przy fluktuacjach temperatury rzędu 15K, a kryształ B w warunkach termicznie stabilnych, natomiast kryształ C ze wsadu uzyskanego techniką zol-żel. W celu wykazania różnic własności optycznych badanych próbek pokazano (rysunki 86, 87, 88) ich obrazy z polaryskopu.



Rys.86. Mapa pseudodwójności (640 nm) i jej przekrój przez średnicę pionową Kryształ A przed pocięciem.

Rdzeń znajduje się w obszarze koordynaty x od ok. 0,45 do ok. 0,6.

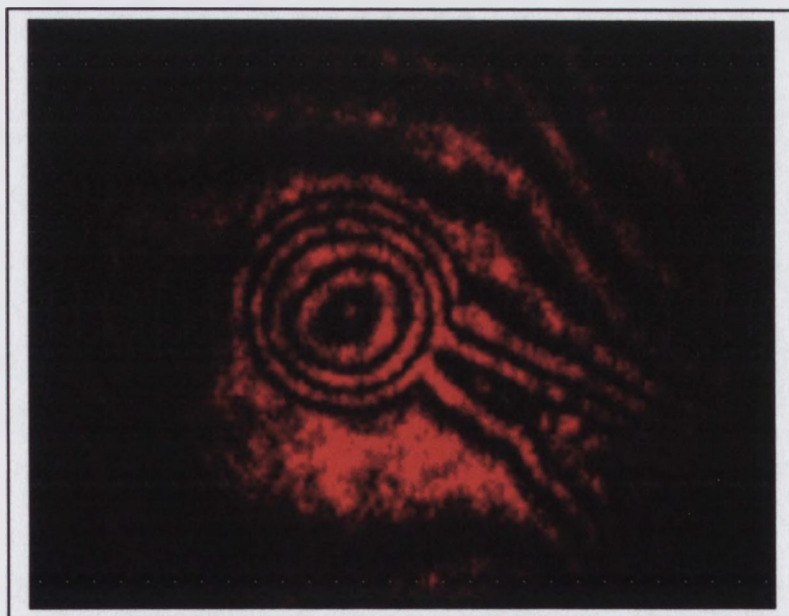
Rejestrowana dwójność jest znacznie zaburzona.



Rys. 88. Mapa parametru BDC (640 nm) i jego rozkład wzdłuż przekroju poziomego w płytce B(1).

Rdzeń znajduje się w obszarze koordynaty x od ok. 0,2 do ok. 0,4.

Przebieg funkcji BDC wskazuje, że najwyższą jednorodnością optyczną charakteryzuje się obszar rdzenia.



Rys. 89. Obraz konoskopowy kryształu C przed pocięciem na płytce.

Odległość pomiędzy pierścieniami izochromat w obszarze rdzenia jest stała, co świadczy o stałej wartości dwójtomności.

Wyniki badań generacji drugiej harmonicznej dla wyżej przedstawionych próbek zebrano w tabeli 16. Pomiary wykonywano w trzech punktach: (w środku, na lewej i prawej krawędzi płytki) dla każdej badanej próbki (rys. 82). Przy każdym jednostkowym pomiarze sprawdzano, czy kąt dopasowania fazowego nie uległ zmianie.

Tabela 16. Moc drugiej harmonicznej (532 nm) w kryształach GdCOB.

Próbka nr	Grubość [mm]	moc [μ W]		
		lewy	środek	prawy
A/(1)	3,8	410	370	375
A/(2)	3,8	440	375	360
B/(2)	3,8	385	385	360
C/(1)	3,8	430	465	460
C/(2)	3,8	445	435	415

(1) próbka wycięta ze środka kryształu,
(2) próbka wycięta z części brzegowej

Wyniki pomiarów w przypadku próbki B1 o grubości 8 mm wykazały znacznie wyższą wartość mocy drugiej harmonicznej niż próbki o grubości 3,8 mm ($P=2,4$ mW na lewej krawędzi, $P=2,7$ mW - środek i $P=3$ mW na prawej krawędzi). Zależność generowanej mocy drugiej harmonicznej od grubości ośrodka jest zgodna z wyrażeniem (10) (rozdz.2.3).

Wartości mocy zielonego światła we wszystkich badanych próbkach są zbliżone, niezależnie od wartości dyspersji dwójtomności oraz obszaru analizowanej próbki (rdzeń i obszar poza rdzeniem). Oznacza to, że obecność rdzenia w kryształ GdCOB nie wpływa ani na efektywność generacji harmonicznej ani na wartość kąta dopasowania fazowego.

Nieznacznie wyższe wartości mocy drugiej harmonicznej są rejestrowane dla kryształu otrzymanego ze wsadu przygotowanego metodą zol-żel (próbki C).

5. PODSUMOWANIE

Realizując tezy niniejszej pracy rozwiązano następujące zadania:

- ⇒ przebadano wpływ preparatyki materiału wsadowego na własności kryształów GdCOB;
- ⇒ określono warunki wzrostu zapewniające uzyskanie możliwie najwyższej jakości kryształów GdCOB;
- ⇒ zbadano stabilność temperaturową kryształu w temperaturach do 1100°C;
- ⇒ przeprowadzono badania dotyczące lokalizacji atomów ziem rzadkich w węzłach sieci krystalicznej GdCOB;
- ⇒ określono różnice własności strukturalnych i optycznych pomiędzy obszarem centralnym (rdzeniem) i częścią zewnętrzną kryształu;
- ⇒ określono wpływ obecności rdzenia na efektywność generacji drugiej harmonicznej.

Wnioski z wykonanych badań dotyczą problematyki związanej zarówno z cyklem technologicznym, które mogą stanowić wytyczne do prowadzenia procesów w warunkach zapewniających najwyższą osiągalną jakość kryształu jak też realnej struktury monokryształu tlenoboranu gadolinowo-wapniowego.

Cykl technologiczny monokrystalizacji:

- W celu uzyskania materiału wsadowego o żądanej stechiometrii konieczna jest informacja o ilościowej zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w CaCO_3 . Niezbędnym jest więc wykonywanie badań DTA dla każdej partii surowca. (rozdział 4.1.1.). Z przebiegu krzywej TG wynika, że rozkład wodorotlenku należy prowadzić w temperaturze 600°C w czasie 3 godzin.
- Materiał wsadowy otrzymywany w procesie syntezy w fazie stałej w warunkach prowadzonych doświadczeń zawiera obok właściwej substancji takie związki jak $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ oraz Gd_2O_3 . W związku z tym uzyskanie jednofazowego produktu wymagało wielogodzinnego wygrzewania materiału w temperaturze topnienia przed rozpoczęciem właściwego procesu wyciągania kryształu.
- Wyjściowy materiał wsadowy uzyskany metodą zol-żel jest jednofazowy, wydaje się więc korzystnym stosowanie tej techniki przygotowywania wsadu.

- Parametry zapewniające najlepszą jakość kryształu w badanych warunkach technologicznych (rozdział 4.2.1) :
 - a) optymalnym kierunkiem wzrostu monokryształu jest $\langle 010 \rangle$, ze względu na strukturę krystalograficzną GdCOB i na anizotropię współczynników przewodnictwa cieplnego (rozdział 2.4.2.);
 - b) wahania temperatury w otoczeniu rosnącego kryształu, wywoływane sterowaniem mocą nie mogą przekraczać wartości 5K, w przeciwnym wypadku obserwowane są znaczne fluktuacje średnicy i większe zdefektowanie kryształu;
 - c) optymalne osiowe gradienty temperatury w układzie wzrostu powinny wynosić (rozdział 4.2.1.2):
 - $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ w obszarze dogrzewacza,
 - $10^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ na powierzchni roztopu
 - $5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ pod powierzchnią roztopu.Utrzymywanie w procesie wzrostu podanych gradientów temperatury zapobiega przechłodzeniu stężeniowemu, zbyt szybkiej krystalizacji i zapewnia wystarczającą swobodną konwekcję cieplną;
 - d) szybkość wyciągania kryształu nie powinna przekraczać $1-1,2\text{mm}/\text{h}$. Zbyt duża szybkość wzrostu staje się przyczyną niejednorodnej segregacji domieszki oraz utrudnia odprowadzanie ciepła krystalizacji;
 - e) szybkość obrotowa kryształu o średnicy 22-25 mm – 20 - 25 obr/min, a dla kryształów o średnicy 35 mm – 15-18 obr/min;
 - f) kąt rozwarcia części stożkowej powinien wynosić ok. 110° . Taka wartość kąta zapewnia odprowadzenie ciepła z frontu krystalizacji na etapie zwiększania średnicy kryształu;
 - h) wzrost kryształów zachodzi przy wypukłym froncie krystalizacji, co jest związane ze strukturą krystaliczną oraz z dużą lepkością roztopu.

Opracowana technologia otrzymywania GdCOB metodą Czochralskiego zapewniła uzyskanie monokryształów o prawidłowej stechiometrii i strukturze w skali makroskopowej. Jedynym stwierdzonym zanieczyszczeniem jest węgiel. Badania XPS wykazały, że zawartość domieszki węgla jest wyższa w kryształach otrzymanych ze wsadu przygotowanego metodą syntezy w fazie stałej w porównaniu do wsadu przygotowanego metodą zol-żel. Źródłem węgla może być wielofazowość materiału wsadowego w preparatyce syntezy z fazy stałej jak również adsorpcja w trakcie procesu wzrostu.

Wyniki badań rentgenograficznych nie ujawniły obecności obszarów o różnej orientacji krystalograficznej, jak również niskokątowych zbliźniaczeń. Uzyskana wartość szerokości połówkowej „rocking curve” 5 sekund w badaniach synchrotronowych (rozdział 4.3.2.4) jest wskaźnikiem wysokiej makroskopowej jednorodności kryształu. Nie stwierdzono również defektów w postaci luk objętościowych w kryształach (trawienie chemiczne), pomimo tego, że roztop charakteryzuje się dużą lepkością i w początkowej fazie obserwuje się obecność gazowych pęcherzy. W warunkach prowadzonych eksperymentów efektywny współczynnik podziału k_{ef} dla jonów Nd i Eu w kryształach GdCOB, otrzymanych metodą Czochralskiego, zawiera się w granicach 0,95 – 1. Wartość współczynnika w bardzo niewielkim stopniu zależy od stężenia domieszki w roztopie.

Kryształy wykazują płaszczyznę łupliwości o orientacji (20 $\bar{1}$). Niedotrzymanie właściwych warunków procesu krystalizacji zwiększa prawdopodobieństwo pęknięcia kryształów w procesie studzenia i obróbki mechanicznej.

Otrzymanie monokryształów o średnicy rzędu 35 mm o dobrej jakości optycznej, potwierdza trafność opracowanej technologii monokrysztalizacji GdCOB.

Lokalizacja jonów ziem rzadkich w sieci GdCOB

Badania spektroskopowe wykazały, że trójwartościowe jony gadolinu i innych ziem rzadkich zajmują w sieci GdCOB trzy nierównocenne położenia, obsadzając nie tylko węzły sieci przypisane jonom Gd o symetrii C_s , ale także pozycje przypisane kationom Ca1 i Ca2 (rozdz. 4.3.2.5.). Wielowęzłowy charakter optycznie aktywnych jonów powoduje, że obserwuje się poszerzenie linii emisyjnych tych jonów a widma luminescencji wykazują większą ilość linii emisyjnych niż wynika to ze struktury

pasmowej. W przypadku jonu Nd^{3+} stwierdzono to dla przejścia $4F_{3/2} - 4I_{9/2}$, natomiast w przypadku jonu Eu^{3+} dla przejścia $5D_0 - 7F_0$. Ponieważ w badaniach radioluminescencji nie stwierdzono obecności dwuwartościowych jonów ziem rzadkich, można spodziewać się lokalnego nieskompensowania ładunków. Prawdopodobnie brak kompensacji przyczynia się do miejscowych deformacji sieci. Nieuporządkowanie atomów w sieci GdCOB potwierdziły także badania stechiometrii związku, w których stwierdzono rejestrowane w całej objętości kryształu zmiany wzajemnego stosunku jonów Ca/Gd w granicach 5% [rozd. 4.3.1].

Podstawianie atomów ziem rzadkich w pozycje Ca rejestrowane jest niezależnie od parametrów wzrostu jak również od metody otrzymywania kryształu (metoda Czochralskiego, metoda mikrowyciągania). Wydaje się więc, że jest to specyficzna cecha tlenoboranu gadolinowo-wapniowego.

Udział w konwekcji cieplnej prądów wymuszonych, jest dużo mniejszy niż swobodnych, ze względu na dużą lepkość roztopu, czemu towarzyszy nieunikniony wypukły front krystalizacji. Prawdopodobnie też taki rozkład prądów konwekcyjnych przyczynia się do nieznacznych różnic segregacji domieszki wzdłuż przekroju prostopadłego do kierunku wzrostu. Skierowanie przez konwekcję wymuszoną (która jest najintensywniejsza pod monokryształem) strumienia cieczy ze środka tygla na rosnący monokryształ, może skutkować nieco wyższą zawartością domieszki w centralnej części w porównaniu do pozostałego obszaru (rozd. 4.2.3.1.).

Stabilność temperaturowa GdCOB

W związku z wykazaniem w niniejszej rozprawie nieuporządkowaniem atomów w sieci krystalicznej istniała sugestia, że zaburzeniu temu może towarzyszyć przemiana fazowa II rodzaju (order/disorder). Nieliniowy charakter zmiany stałej sieciowej z temperaturą (rozd. 2.4.2) wskazywał również na możliwość takiej przemiany. Nasze badania DTA i ciepła molowego - C_p w funkcji temperatury (rozd. 4.3.3.1) nie potwierdziły tej hipotezy. W kryształach GdCOB nie zachodzi przemiana fazowa ani pierwszego, ani drugiego rodzaju.

Stabilność temperaturową potwierdziły także badania widm Ramana (rozd. 4.3.3.2), zgodnie z którymi, kryształ GdCOB charakteryzuje się niską dynamiką wibracji molekularnych i wibracji sieci.

Natura rdzenia

Charakterystyczną cechą monokryształów GdCOB uzyskiwanych metodą Czochralskiego były mikroróżnice strukturalne obserwowane wzdłuż ich przekroju poprzecznego. Ujawniły się one w badaniach topografii rentgenowskiej oraz dwójłomności optycznej w formie rdzenia o średnicy około 4÷5 mm. Wartość dwójłomności naturalnej kryształu zmienia się skokowo na granicy rdzenia, jednakże w samym rdzeniu jest (quasi)stała.

Obecność części rdzeniowej rejestrowana jest każdorazowo, niezależnie od parametrów technologicznych prowadzonych procesów. Rdzeń nie jest widoczny w niespolaryzowanym świetle odbitym i przechodzącym, również pomiary transmisji i absorpcji nie wykazują zmian współczynnika absorpcji.

W literaturze z ostatnich lat znalazło się zaledwie jedno doniesienie z 2006 roku [83] o istnieniu rdzenia w monokryształe GdCOB, wyciąganym w kierunku $\langle 010 \rangle$. Autorzy sugerowali, że przyczyną może być wzrost na różnych płaszczyznach w centralnej i pozostałej części kryształu, jak to ma miejsce w przypadku dobrze znanego mechanizmu wzrostu kryształu YAG na zarodki o orientacji $\langle 111 \rangle$. Centralna część kryształu rośnie na płaszczyźnie (111), natomiast zewnętrzna na innych płaszczyznach zwanych „facetkami”. Nasze badania nie potwierdziły powyższej hipotezy. Stwierdzono natomiast, że natura rdzenia jest związana z różnicą stałych sieci w obrębie rdzenia i w obszarze poza nim. Różnica w parametrach sieci powoduje wygięcie płaszczyzn sieciowych. Te deformacje struktury odzwierciedlają się w obrazach topografii rentgenowskiej w postaci obszarów o różnych kontrastach. Wyniki badań wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej wykazały większe wartości stałej sieci b w centralnej części kryształu niż w części poza rdzeniem (rozdz. 4.3.2.4).

Rozkład defektów strukturalnych w obszarze rdzenia i poza nim

Najczęściej obserwowane defekty strukturalne to: dyslokacje, striacje i wtrącenia. Rozkład ich w objętości kryształu zależy od warunków prowadzenia procesu.

Dyslokacje ujawniły się w badaniach trawienia i topografii rentgenowskiej. W przypadku kryształów uzyskanych przy długookresowych (kilkanaście do kilkudziesięciu minut) wahaniach temperatury przy froncie krystalizacji, gęstość dyslokacji była większa w centralnej części niż w obszarze poza rdzeniem (rozdz. 4.3.2.3). Wiązki dyslokacji są skorelowane z periodycznymi zafalowaniami średnicy. Natomiast przy wzroście w stabilnych warunkach temperaturowych rozkład dyslokacji jest odwrotny, np. gęstość jamek trawienia na płaszczyźnie (010) wynosiła ok. $8 \times 10^{-2}/\text{cm}^2$ w centrum i $3 \times 10^{-4}/\text{cm}^2$ w pobliżu pobocznicy kryształu (rozdz. 4.3.2.2.). Obserwowane dyslokacje tworzące się w procesie krystalizacji są skutkiem naprężeń termicznych. W przypadku płaszczyzny (001) prostopadłej do kierunku wzrostu, proces trawienia nie ujawnił obecności jamek. Na tej podstawie można sądzić, że płaszczyzna (001) należy do klasy K (kinked) - załamowa, natomiast płaszczyzny (100) i (010) należą do klasy F (flat)-gładka i S (stepped)-schodkowa.

Niejednorodność rozkładu atomów poszczególnych składników w kryształach, ujawniająca się w topogramach w postaci pierścieni segregacyjnych, była obserwowana przede wszystkim w obszarze poza rdzeniem, niezależnie od warunków procesu krystalizacji (rozdz. 4.3.2.3.). Naturalne prądy konwekcyjne towarzyszące procesowi wzrostu metodą Czochralskiego i wynikające z nich kilkusekundowe periodyczne wahania temperatury są źródłem ułożonych prostopadle do kierunku wzrostu striacji rejestrowanych w całej objętości kryształu. Striacje są efektem mikroniejednorodności segregacji składu.

Obszar rdzenia jest najmniej zdefektowanym obszarem kryształu w blisko 100% przypadków.

Wpływ rdzenia na własności generacji drugiej harmonicznej

Stwierdzono, na podstawie wyników badań generacji drugiej harmonicznej i wartości kątów dopasowania fazowego, że obecność rdzenia nie ma wpływu na nieliniowe własności GdCOB (w zakresie błędu pomiarowego). Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że efektywność generacji jest zbliżona do wartości uzyskiwanej dla kryształu $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Jednak należy podkreślić, że tlenoborany GdCOB topią się kongruentnie, co jest ich zaletą w porównaniu z innymi znanymi materiałami laserowymi.

Uwagi końcowe

Uzyskane i zaprezentowane w niniejszej rozprawie wyniki badań sugerują, że kryształ tlenoboranu gadolinowo-wapniowego może być z powodzeniem wykorzystywany jako nieliniowy materiał laserowy. Równolegle prowadzone były badania nad własnościami piezoelektrycznymi GdCOB, które zostały przedstawione w naszych publikacjach [99-102] i wykazały możliwość zastosowania tego kryształu jako podłoża w podzespołach piezoelektrycznych np. w czujnikach wysokotemperaturowych.

Dalsze prace powinny być prowadzone w kierunku numerycznego rozwiązania równań transporu ciepła i stworzenie trójwymiarowego modelu przepływów masy w roztopie, wyznaczenia konwekcyjnego i radiacyjnego współczynnika wymiany ciepła, oraz parametrów fizykochemicznych roztopu (głównie lepkość) w celu bardziej wnikliwej ingerencji w tok monokrystalizacji i kontroli procesu. Celowym byłoby także przeprowadzenie badań porównawczych generacji akcji laserowej w obszarze rdzenia i poza nim.

6. LITERATURA CYTOWANA

1. J.Czochralski „Ein neues Verfahren zur Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle” Z.Phys.Chem. 92, (1918) 219-221
2. G. Aka, A. Kahn-Harari, D.Vivien, F. Salin, J. Godard, J. M. Benitez,: “A new non-linear and neodymium laser self-frequency doubling crystal with congruent melting: $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB)” Eur. J. Solid State. Inorg. Chem. 33 (1996) 727- 736.
3. G.Aka, L.Bloch, J.Godard, A.Kahn-Harari, D.Vivien, F.Salin, CRISMATEC company, patent FR 95/011963.
4. R.Norrestam, M.Nygren, J.O. Bovin,: „Structural investigations of new calcium-rare earth (R) oxyborates with the composition $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ Chem. Mater. 4(1992), 737-743.
5. A.B.Iliukhin, B.F.Dzhurinskij,: „Kristaliczeskije struktury dvojných tlenoboranow $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Ln = Gd, Tb, Lu) i $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ ” Russ. J. Inorg. Chem. 38(6) (1993), 917-920.
6. M.Iwai, T.Kobayashi, H.Furuya, Y.Mori, T.Sasaki, :“Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Re = Y or Gd) as a new nonlinear optical materials” Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L276-L279.
7. H.Takeda, H.Sako, H.Shimizu, K.Kodama, M.Nishida, H.Nakao, T.Nishida, S.Okamura, T.Shikida, T.Shiosaki, “Growth and characterization of Lanthanum Calcium Oxoborate $\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals” Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 6081-6085
8. Z.Shujun, Y.Hua, Ch.Zhenxiang, L.Xuesong, Ch.Huanchu,:“Crystal growth, thermal and optical properties of $\text{SmCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal” J.Cryst.Growth 208 (2000) 482-486.
9. H.Jiang, J.Wang, X.Hu, H.Liu, Ch.Zhang, B.Teng, J.Li,:“Growth and optical properties of $\text{ErCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals”, J.Cryst.Growth 234 (2002) 699-703.
10. H.Furuya, M.Yoshimura, T.Kobayashi, K.Murase, Y.Mori, T.Sasaki,: “Crystal growth and chacterization of $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x} \text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal” J.Cryst.Growth 198/199 (1999) 560-563.

11. J.G.Fletcher, F.P.Glasser, R.A.Howie, „Pentacalcium triborate fluoride and its relationship to fluoroapatite” *Acta Cryst.* C47 (1991) 12-14
12. G.Aka, A.Kahn-Harari, F.Mougel, D.Vivien, F.Salin, P.Coquelin, P.Colin, D.Pelenc, J.P.Damelet,: "Linear and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ": *J. Opt. Soc. Am. B* 14, (1997) 2238-2247.
13. H.R.Xia, W.Q.Zheng, S.J.Zhang, Z.X.Cheng, X.F.Cheng, Z.H.Yang "Raman measurement and optical properties of Nd: $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ crystals" *J.Appl.Phys* v92 no9 (2002)5060-5067
14. F.Mougel, , K.Dardenne, G.Aka, A. Kahn-Harari, D.Vivien, „Ytterbium doped $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$: an efficient infrared laser and self-frequency doubling crystal" *J.Opt. Soc. Am. B/vol. 16 no.1.* (1999) 164-172.
15. F.Mougel, A.Kahn-Harari, G.Aka, D.Pelenc,: „Structural and thermal stability of Czochralski grown GdCOB oxoborate single crystals" *J.Mat.Chem*, 8(7) (1998) 1619-1623
16. D.Vivien, G.Aka, F.Mougel, A.Kahn-Harari, A.Aron, J.-M. Benitez, B.Ferrand, R.Klein, G.Kugel, N. Le Nain, M.Jacquet, „Crystal Growth and optical properties of rare earth calcium oxoborates " *J.Cryst. Growth* 237-239 (2002) 621-628
17. Q.Ye, B.Chai, "Crystal growth of $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ and its orientation " *J.Cryst. Growth* 197 (1999) 228-235
18. T.Nishida, T.Amano, T.Shiosaki, H.Nakao, M.Nishida, H.Mizutani, „SAW properties of the single crystals in YCOB system" 2001 IEEE ultrason. Symp. 179 – 183
19. H.Shimizu, K.Kadoma, H.Takeda, T.Nishida, T.Shikida, S.Okamura, T.Shiosaki, "Evaluation of material constants and temperature properties in Lanthanum Calcium Oxoborate $\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals" , *J.J.Appl.Phys* v43, n9B (2004) 6716-6720.
20. P.B.Burmester, T.Kellner, E.Heumann, G.Huber, R.Uecker, P.Reiche,: "Blue laser emission at 465 nm by type-I noncritically phase-matched second harmonic generation in $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ", *Laser Physics*, 10 no. 2 (2000) 441-443.

21. R.D.Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" *Acta Cryst. A*, 32 (1976) 751-767
22. G.Zhang, Zh.Cheng, J.Han, G.Zhou, Z.Shao, Ch.Wang, Y.T.Chow, H.Chen: "Growth and investigation of efficient self-frequency-doubling $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal" *J. Cryst. Growth* 206 (1999) 197-202
23. F.Mougel, G.Aka, A.Kahn-Harari, H.Hubert, J.M.Benitez, D.Vivien:"Infrared laser performance and self-frequency doubling of $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (Nd:GdCOB)", *Optical Mat.* 8 (1997) 161-173.
24. J.Wang, X.Hu, R.Song, J.Weiz, Z.Shao, Y.Liu, M.Jiang, "Growth defects and properties of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals" *J.Mater. Res.* V16 no.2 (2001) 790-796
25. H.Jiang, J.Wang, H.Zhang, X.Hu, B.Teng, C.Zhang, P.Wang, "Spectroscopic properties of Yb-doped $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal", *Chemical Physics Letters* 357 (2002) 15–19
26. G.Aka, F.Mougel, F.Auge, A.Kahn-Harari, D.Vivien, J.M.Benitez, F.Salin, D.Pelenc, F.Dalembois, P.Georges, A.Brun, N.Le Nain, M.Jacquet, " Overview of the laser and non-linear optical properties of calcium-gadolinium-oxo-borate $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ " *J. All. Comp.* 303–304 (2000) 401–408
27. S.Zhang, Z.Cheng, Z.Zhuo, J.Han, H.Chen, "Yellow laser potential at 585 nm of monoclinic $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3 : \text{Dy}$ crystal" *Phys.Stat.Sol. (a)* 181, 485 - 490 (2000)
28. E.A.Wood, "kryształy i światło" PWN, 1977
29. F.Kaczmarek, „Wstęp do fizyki laserów” PWN, 1977
30. X.Hou, Y.Sun, Y.Li, S.Xu, E.Liu, S.Zhang, Z.Cheng, H.Chen, Z.Shao,:"Laser characteristics of Cr:Nd:GdCOB self-frequency doubling crystal", *Optics and Laser Technol.*32 (2000) 135-138.
31. R.J.Sutherland, „Hanbook of nonlinear optics”, M.Dekker, 1966
32. X.Chen, M.Huang, Z.Luo, Y.Huang, „Determination of the optimum phase-matching directions for the self-frequency conversion of Nd:GdCOB and Nd:YCOBcrystals”, *Opt.Comm.* 196 (2001) 299-307
33. A.Brenier, " The self-doubling and summing lasers: overview and modelling" *J.Luminesc* 91(2000)121-132

34. D.A.Hammons, M.Richardson, Bruce H.T.Chai, A.K.Chin, R.Jollay, " Scaling of longitudinally diode-pumped self-frequency-doubling Nd:YCOB lasers " IEEE Journal of Quant. Electr. v. 36 no. 8 (2000) 991 – 999
35. Z.Wang, J.Liu, R.Song, X.Xu, X.Sun, H.Jiang, K.Fu, J.Wang, Y.Liu, J.Wei, Z.Shao, "The second-harmonic generation property of GdCa₄O(BO₃)₃ crystal with various phase-matching directions", Opt.Comm. 187 (2001) 401-405
36. K.Sangwal, "Trawlenije kristallov" , wyd.Mir, 1990
37. J.Liu, C.Wang, S.Zhang, C.du, J.Lu, J.Wang, H.Chen, Z.Shau, M.Jiang; "Investigation on intracavity second-harmonic generation at 1.06 μm in YCa₄O(BO₃)₃ by using an end-pumped Nd:YVO₄ laser", Opt.Commun. 182 (2000) 187
38. F. Mougel, F.Auge, G.Aka, A.Kahn-Harari, D.Vivien, F.Balembois, P.Georges, A.Brun: "New green self-frequency-doubling diode-pumped Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ lasaer" Appl. Phys. B 67 (1998) 533-535
39. V.Lupej, G.Aka, D.Vivien, " Enhanced fundamental and self-frequency-doubling laser emission efficiency in ⁴F_{3/2} directly pumped Nd- activated nonlinear crystals: The case of GdCa₄O(BO₃)₃", Appl. Phy. Lett. V.81 n5 (2002) 811-813.
40. C.Q.Wang, Y.T.Chow, W.A.Gambling, S.J.Zhang, Z.X.Cheng, Z.S.Shao, H.C.Chen, "Efficient self-frequency doubling of Nd:GdCOB crystals by type – I phase matching out of its principal plane", Opt. Commun. 174 (2000) 471
41. F.Mougel, G.Aka , A.Kahn-Harari, D.Vivien, „CW blue laser generation by self-sum frequency mixing in Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ single crystals", Optical Mat. 13 (1999) 293-297
42. D.Klimm, S.Ganschov, R.Bertram, J.Doerschel, V.Bermudez, A.Kłos, „Phase separation during the melting of oxide borates LnCa₄O(BO₃)₃ (Ln = Y, Gd)", Mat.Res.Bull 37 (2002) 1737-1747
43. J.Luo, S.J.Fan, H.Q.Xie, K.C.Xiao, S.X.Qian, Z.W.Zhong, G.X.Qian, R.Y.Sun, J.Y.Xu,:"Thermal and nonlinear optical properties of Ca₄YO(BO₃)₃", Cryst.Res.Technol. 36 (2001) 11 1215-1221
44. S.Zhang, Z.Cheng, G.Zhou, Y.Sun, X.Hou, X.Liu, J.Han, Z.Shao, H.Chen, "Growth and properties of (Cr³⁺, Nd³⁺) doped GdCa₄O(BO₃)₃ crystals", Prog. Cyst. Gowth and Charact. Mat. (2000) 81-88

45. H.Zhang, X.Meng, L.Zhu, P.Wang, X.Liu, R.Cheng, J.Dawes, P.Dekker, S.Zhang, L.Sun,: "Growth and laser properties of Yb : Ca₄YO(BO₃)₃ crystal", J.Cryst.Growth 200 (1999) 335-338.
46. R.Uecker, H.Wilke, D.G.Schlom, B.Velickov, P.Reiche, A.Polity, M.Bernhagen, M.Rossberg, " Spiral formation during Czochralski growth of rare –earth scandates", J.Cryst.Growth 295 (2006) 84-91
47. J Li, J Wang, X Cheng, X Hu, P.A. Burns, J.M. Dawes, "Thermal and laser properties of Yb:YAl₃(BO₃)₄ crystal", J.Cryst. Growth 250 (2003) 458-462
48. T.Omatsu, Y.Kato, M.Shimosegawa, A.Hasegawa, I.Ogura, "Thermal effects in laser diode pumped self-frequency-doubled Nd_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ (NYAB) microchip laser", Opt.Comm. 118 (1995) 302-308.
49. Z.Shujun, Z.Jiguo, Ch.Zhenxiang, Z.Guangyong, H.Jianru, Ch.Huanchu,: "Studies on growth and defects of GdCa₄O(BO₃)₃ crystals", J. Cryst. Growth 203 (1999) 168-172.
50. J.Wang, Z.Shao, J.Weil, X.Hu, Y.Liu, B.Gong, G.Li, J.Lu, M.Guo, M.Jiang,:"Research on growth and self-frequency doubling of Nd:ReCOB (Re=Y or Gd) crystals", Progress in crystal Growth and Characterization of Materials (2000) 17-31.
51. A.Gładki „Optymalizacja technologii wytwarzania trójtlenku boru“, sprawozdanie ITME, 1994
52. R.Bertram, D.Klimm, "Assay measurements of oxide materials by thermogravimetry and ICP-OES", zgłoszone do druku w "thermochimica acta".
53. C.J.Brinker, G.W.Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", J.Non-Cryst.Sol. 196(1996) 26-36
54. S.Bhandarkar, "Sol-Gel processing for optical communication technology", J.Am.Ceram.Soc. 87(7)(2004) 1180-1199
55. B.D.Cullity, Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, 1964
56. Z.Gałazka, H.Wilke, „Heat transfer and fluid flow during growth of Y₃Al₅O₁₂ single crystals using the Czochralski method“, Cryst.Res.Technol. 35 (2000) 1263-1278.
57. Y.Okano, T.Fukuda, A.Hirata, N.Takano, T.Tsukada, M.Hozawa, N.Imaishi, "Numerical study on Czochralski growth of oxide single crystals", J.Cryst.Growth 109 (1991) 94

58. M.T.Santos, J.C.Rojo, A.Cintas, L.Arizmendi, E.Diequez, „ Changes in the solid-liquid interface during the growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}\text{GeO}_{20}$ and LiNbO_3 crystals grown by the Czochralski method”, *J.Cryst.Growth* 156 (1995) 413-420.
59. M.Berkowski, K.Iliev, V.Nikolov, P.Peshev, W.Piekarczyk, “Conditions of existence and character of the temperature fluctuations during Czochralski growth of oxide single crystals”, *J.Cryst.Growth* 108 (1991) 219-224.
60. A.Gloubokov „ Growth and Physicochemical Properties of Some ABCO_4 Crystals”, rozprawa doktorska, ITME, 1996.
61. C.F.Woensdregt, H.W.M. Janssen, A.Gloubokov, A.Pajęczkowska, “ Growth morphology of ABCO_4 compounds: theory and observations on Czochralski grown crystals” ,*J.Cryst.Growth* 171 (1997) 392-400
62. M.Berkowski, K.Iliev, V.Nikolov, P.Peshev, W.Piekarczyk, “Conditions of maintenance of flat crystal/melt interface during Czochralski growth of bismuth germanium oxide sigle crystals”, *J.Cryst.Growth* 108 (1991) 225-232
63. D.Schwabe, R.R.Sumathi, H.Wilke, “ The interface inversion process during the Czochralski growth of high melting point oxides”, *J.Cryst.Growth* 265 (2004) 494-504
64. M.Berkowski, “Elementary Crystal Growth”, Edited by Keshra Sangwal, SAAN Publishers, Lublin 1994
65. J.C.Brice „The cracking of Czochralski –grown crystals”, *J.Cryst.Growth*, 42 (1997) 427- 430
66. .Z.Gałązka, “Teoretyczna i doświadczalna analiza naprężeń cieplnych i resztkowych w wybranych kryształach tlenkowych”, *Prace ITME* 51 (1998)
67. J.J.Derby, L.J.Atherton, P.M.Gresho, „An integrated process model for the growth of oxide crystals by the Czochralski method”, *J.Cryst.Growth* 97 (1989) 792-826
68. A.Novosselov, Y.Yoshikava, T.Fukuda, “The micro-pulling down method: fast and economic solution for materials screening”, *Curr.Top. in Cryst.Growth Res.* V7 (2004) 88-112
69. Q.Xiao, J.Derby, ” The role of internal radiation and melt convection in Czochralski oxide growth: deep interfaces, interface inversion and spiraling”, *J.Cryst.Growth* 128 (1993) 188-194
70. J.A.Burton, R.C.Prim, W.P.Slichter, “The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical” *J.Chem.Phys* 21 (1953) 1987

71. A.Ostrogorsky, G.Muller, „A model of effective segregation coefficient, accounting for convection in the solute layer at the growth interface”, *J.Cryst.Growth* 121 (1992) 587-598
72. Poradnik fizykochemiczny, WNT, 1983
73. M.Berkowski, “Nowe monokryształy tlenkowe wytwarzane metodą Czochralskiego”, Warszawa, 2004.
74. A.Pajączkowska, A.Kłós, D.Kasprowicz. M.Drozdowski, “Influence of oxygen on the growth of some oxide crystals”, *J.Cryst.Growth* 198-199 (1999) .440
75. K.Sangwal “Kinetics and mechanisms of crystal growth”, *Elementary Crystal Growth*, SAAN Publishers , 1994 Lublin
76. I.Nicoara, D.Vizman, D.Nicoara, “Thermal stresses in shaped semi-transparent” crystals”, *J.Cryst.Growth* 169 (1996) 94
77. H.J.Scheel „Theoretical and technological solution of the striation problem”, *J.Cryst.Growth* 287 (2006) 214-223
78. J.Z. Domagała, Z.R. Zytewicz , I. Grzegory, M. Leszczyński, J.M Yi., J.H. Je, XTOP-2006, 8th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, Baden-Baden, Germany, 18-09-2006, Abstract book p. 111
79. J.Liu, X.Xu, C.Q.Wang, S.Zhang, J.Wang, H.Chen, Z.Shao, M.Jiang, *Appl.Phys. B* 72 (2001) 163
80. E.Antic-Findacev, A.Lupej, A.Caramanian, G.Aka, “ Spectroscopic study of europium doped RCOB host lattices: evidence of local perturbations”, *J.All.Comp.* 380 (2004) 141-145.
81. G.Dominiak-Dzik, A.Pajączkowska, S.Gołąb, M.Baba, W. Ryba-Rymanowski, W.Sarjono, "Spectroscopic investigation of $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ single crystal doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} ", *J.Alloys and Comp.* 341 (2002) 144-149.
82. P.Dorenbos, “f -> d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds”, *J.Phys.Cond.Matter* 15 575 (2003).
83. H.Nakao, M.Nishida, T.Shikida, H.Shimizu, H.Takeda, T.Shiosaki, “Growth and SAW properties of rare-earth calcium oxoborate crystals”, *J.All. comp* 408-412 (2006) 582-585
84. T.Gumiński “Termodynamika” PWN 1997
85. A.Lorriaux-Rubbens, G.Aka, E.Antic-Fidancev, D.A.Keszler, F.Wallart, J. „Polarised Raman spectra of the non-linear and laser crystals $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ” *Raman Spectrosc.*, 31 (2000) 535-538.

86. G.Dominiak-Dzik, W.Ryba-Romanowski, S.Gołąb, L.Macalik, J.Hanuza, A.Pajączkowska, „ Spectroscopic investigation of Nd³⁺ and Yb³⁺ in GdCa₄O(BO₃)₃ crystals “, J. Molecular Structure, 555, (2000), 213 – 225
87. A.Kłós, L. Lipinska, P. Solarz, W. Ryba-Romanowski „Spectroscopic study of Eu³⁺-doped Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ prepared by sol-gel method”,J.Alloy Comp. Przyjete do druku.
88. Z.Wang, X.Xu, K.Fu, R.Song, J.Wang, J.Wei, Y.Liu, Z.Shao, “ Non-critical phase matching of Gd_xY_{1-x}Ca₄(BO₃)₃ crystal“, Sol.State Comm. 120 (2001) 397-400
89. G.Aka, E.Reino, P.Loiseau, D.Vivien, B.Ferrand, L.Fulbert,D.Pelenc, G.Lucas-Leclin, Patrick Georges, “Ca₄REO(BO₃)₃ crystals for green and blue microchip laser generation: from crystal growth to laser and nonlinear optical properties”, Optical Mat. 36 (2004) 431-436
90. A.Brenier, A.Majchrowski, E.Michalski, T.Łukasiewicz, “Evaluation of GdCOB:Nd³⁺ for self-trequence doubling in the optimum phase matching direction”, Opt. Comm. 217 (2003) 395-400
91. M.Berkowski, K.Iliev, V.Nikolov, P.Peshev, W.Piekarczyk, „ on the conditions of formation on a flat crystal/melt interface during Czochralski growth of single crystals”, J.Cryst.Growth 83 (1987) 507-516
92. A.Brenier, C.Tu, M.Qiu, A.Jiang, J.Li, B.Wu; “Spectroscopic properies, self-frequency doubling, and self-sum frequency mixing in GdAl₃(BO₃)₄:Nd³⁺” J.Opt.Soc.Am. 18(8) (2001) 1104
93. Katalog firmy “Crystec” 2003
94. A.L.Bajor, „Polarymetryczna metoda badania jednorodności optycznej kryształów”, rozprawa doktorska, ITME Warszawa 2005
95. A.L. Bajor, L. Salbut, A. Szwedowski, T. Piątkowski, “Imaging conoscope for investigation of optical inhomogeneity in large boules of uniaxial crystals”, Rev. Sci. Instrum., 69, 3, 1476-1487 (1998)
96. M.Francon, S.Mallick, “Polarization Interferometers. Applications in Microscopy and Macroscopy”, Wiley, London 1971
97. A.L. Bajor, T. Piątkowski I M. Leśniewski, „Automated birefringence dispersion measurements”, Meas. Sci. Technol., 17, 427-435 (2006)
98. W.Soluch, A.Pajączkowska, “Measurements of SAW and pseudo SAW in GdCa₄O(BO₃)₃ crystal” , Elett.Lett.38(4) (2002)202.

99. E.Markiewicz, C.Pawlaczyk, A.Kłos, W.Hofman, A.Pajączkowska, "Temperature behavior of piezoelectric gadolinium calcium oxoborate $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystal", *phys. stat. sol. (a)* 203, No. 2, (2006) 372–378
100. C.Pawlaczyk, E.Markiewicz, A.Kłos, W.Hofman, A.Pajączkowska, "Elastic and piezoelectric properties of gadolinium calcium oxoborate $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystal", *phys. stat. sol. (a)* 203, No. 8, (2006) 2103–2118
101. C.Pawlaczyk, E.Markiewicz, A.Kłos, A.Pajączkowska, "Dielectric constant tensor of piezoelectric gadolinium calcium oxoborate crystal, $GdCa_4O(BO_3)_3$, estimated from the electric impedance spectrum", *phys. stat. sol. (a)* 203, No. 5, (2006) 979–986.

7. WYKAZ PUBLIKACJI I WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH

Publikacje

1. **A. Kłos**, A. Gloubokov, A. Pajączkowska, "On melting of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in Y_2O_3 crucible", *Molecular Phys.Reports* 7(1994) 265.
2. A. Gloubokov, **A. Kłos**, J. Fink-Finowicki, A. Pajączkowska, "On synthesis and crystallization in Sr-Ba- Al-O system", *Mater.Res.Bull.* 31(1996) 271
3. M. Drozdowski, A. Pajączkowska, D. Kasprowicz, P. Ziobrowski, **A. Kłos**, "Study of the elastic properties of SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 single crystals by Brillouin light scattering". *Cryst.Res.Technol.* 1996 vol. 31 nr Supl. s.361-364
4. A. Gloubokov, **A. Kłos**, J. Fink-Finowicki, A. Pajączkowska, "On synthesis and crystallization in Sr-Ba-La-Al-O system", *Mater.Res.Bull.* 1996 vol. 31 nr 3 s.271-
5. A. Pajączkowska, J. Domagała, A. Gloubokov, R. Jabłoński, **A. Kłos**, "Crystal growth and defects in SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 ", *Cryst.Res.Technol.* 1996 vol. 31 nr Supl. s.873-876
6. A. Pajączkowska, A. Gloubokov, **A. Kłos**, C.F. Woensdregt, "Czochralski growth of SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 single crystals and its implications for the crystal morphology", *J.Cryst.Growth* 1997 vol. 171 nr 3/4 s.387-391
7. D. Kasprowicz, M. Drozdowski, A. Pajączkowska, P. Ziobrowski, **A. Kłos**, "Anisotropy of the elasto-optic properties of SLA and SLG crystals studied by Brillouin scattering", *Cryst.Res.Technol.* 1999 vol. 34 nr 5-6 s.703-707
8. A. Pajączkowska, **A. Kłos**, D. Kasprowicz, M. Drozdowski, "Influence of oxygen on the growth of some oxide crystals", *J.Cryst.Growth* 1999 v 198-199 P.1 s.440-443
9. **A. Kłos**, A. Bajor, A. Pajączkowska, "Investigation of optical and structural homogeneity of $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ single crystals", *Cryst.Res.Technol.* 2001 vol. 36 nr 8-10 s.885-891
10. **A. Kłos**, A. Pajączkowska, C. Pawlaczyk, E. Markiewicz, "On Growth and Dielectric Properties of $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ Single Crystals", *Proceedings of SPIE* vol. 4412 (2001) 369-373.
11. A. Pajączkowska, **A. Kłos**, B. Hilczer, N. Menguy, A. Novoselov, "Growth of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ by the Czochralski method and some structure properties", *Cryst.Growth Design* 2001 vol. 1 nr 5 s.363-365
12. D. Klimm, S.Ganschov, R.Bertram, J.Doerschel, V.Bermudez, **A. Kłos**; "Phase separation during the melting of oxide borates $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Gd}$)", *Material Research Bulletin* 37 (2002) 1737 - 1747
13. M.Lefeld Sosnowska, E.Olszyńska, A.Pajączkowska, **A. Kłos**, " Extended defects in $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals" *J.Cryst. Growth* 262 (2004) 388-394

14. K.Sangwal, **A.Kłos**, " Study of microindentation hardness of different planes of gadolinium calcium oxyborate single crystals", Cryst.Res. Techn. V.40 n04-5 (2005) 429 – 438
15. M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, A.Pajączkowska, **A. Kłos**, "Conventional and synchrotron radiation back reflection topography of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals", J. Alloys and Comp. 382 (2004) 153 - 159
16. W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska. **A. Kłos**, "Investigation of the defect distribution along the growth direction in GdCOB crystals by synchrotron and conventional X-ray topography", J. Alloys & Comp. 401, Issue: 1-2, September 29, 2005, pp. 69-74
17. E.Wierzbicka, **A.Kłos**, M.Lefeld-Sosnowska, A.Pajączkowska, „X-ray topography of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals grown by Czochralski method”, Phys.Stat.Sol vol.203/2, 2006, 220-226
18. E. Markiewicz, C. Pawlaczyk, **A. Kłos**, W. Hofman, A. Pajączkowska, „Temperature behavior of piezoelectric gadolinium calcium oxoborate $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal”, phys. stat. sol. (a) 203, No. 2, 372–378 (2006)
19. C. Pawlaczyk, E. Markiewicz, **A. Kłos**, W. Hofman, A. Pajączkowska, „Elastic and piezoelectric properties of gadolinium calcium oxoborate $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal”, phys. stat. sol. (a) 203, No. 8, 2103–2118 (2006)
20. C. Pawlaczyk, , E. Markiewicz, **A. Kłos**, A. Pajączkowska, „Dielectric constant tensor of piezoelectric gadolinium calcium oxoborate crystal, $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, estimated from the electric impedance spectrum”, phys. stat. sol. (a) 203, No. 5, 979–986 (2006)
21. L.Lipińska, E.Loiko, **A.Kłos**, R.Diduszko, S. Ganschov, W.Ryba-Romanowski, R.Diduszko, A.Pajączkowska, "Nanopowders and crystals in $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ system: Preparation and properties", J.All.Comp. 432 (2007) 177-182
22. **A.Kłos**, L. Lipinska, P. Solarz, W. Ryba-Romanowski' „Spectroscopic study of Eu^{3+} -doped $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ prepared by sol-gel method”, przyjęta do druku J.All.Comp.

Wystąpienia konferencyjne

1. A. Pajączkowska, **A. Kłos**, B. Hilczer, A. Novoselov, "Single crystals of $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ - crystal growth and some spectroscopic properties". IIM-6th/6th International Conference on Intermolecular Interactions in Matter. Gdańsk, Poland 10.09-13.09 2001 (plakat) Abstract book. s.P30, bibliogr
2. M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, **A. Kłos**, A. Pajączkowska, "Crystal lattice defects in Cz-grown CGBO crystals", Europhysical Conf. On Defects in Insulating Materials, 1–15 July 2002, Wrocław, Poland, p.Tu-P29

3. M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, **A. Kłós**, A. Pajączkowska, "Growth defects in $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals", Symp. Sekcji Krystalochemii, XLV Zjazd Naukowy PTCh, 6–7.9.2002, Kraków-Mogilany, Poland, K-5
4. M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, **A. Kłós**, A. Pajączkowska, „Extended defects in Czochralski-grown CGBO crystals”, Int. Symp. in Mem. of J. Czochralski”, Toruń and Kcynia (2003), p. 23
5. E. Olszyńska, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, **A. Kłós**, "Odbiciowa topografia dyfrakcyjna kryształów $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ", XLV Konwersatorium Krystalograficzne, 26–27.6.(2003), Wrocław, Poland, P-126
6. M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, A. Pajączkowska, **A. Kłós**, "Conventional and SR reflection topography of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals", E-MRS 2003 Fall Meeting, 15–19 September (2003), Warsaw, Poland, B-29
7. E. Olszyńska, M. Lefeld-Sosnowska, **A. Kłós**, A. Pajączkowska, „Growth defects in $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals”, 4th Int. Conf. on Solid State Crystals – Material Science and Applications, and 7th Polish Conference on Crystal Growth (ICSSC&7PCCG), Kościelisko (2004), p. A 37
8. K. Sangwal, **A. Kłós** "Study of microhardness of different planes of gadolinium calcium oxyborate single crystals". ICSSC&7PCCG/International Conference on Solid State Crystals - Material Science and Applications/7th Polish Conference on Crystal Growth, Zakopane-Kościelisko, Poland 16.05-20.05 2004
9. **A. Kłós**, A. Pajączkowska, M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, W. Ryba-Romanowski, D. Klimm, "On crystal growth of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ", 14th Int. Conf. on Crystal Growth (ICCG-14), Grenoble (2004).
10. E. Talik, M. Kruczek, A. Pajączkowska, **A. Kłós**, L. Lipińska, E. Loiko, „XPS „characterization of the $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals”. Joint Meeting of German and Polish Associations for Crystal Growth 2006. Berlin-Adlershof, Germany 06.03-08.03 2006 (poster), Abstarct. s.113, B-12
11. E. Wierzbicka, **A. Kłós**, M. Lefeld-Sosnowska, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, "Synchrotron radiation and conventional X-ray topography of Nd doped $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals". 8th Int. School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science. Zakopane, Poland 12.06-17.06 200, Book of abstract. Vol.5 nr 1-2, s.93
12. E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, **A. Kłós**, S. Ganschow, A. Pajączkowska, „Badania topograficzne kryształów $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ domieszkowanych Nd i Y”, 48 Konwersatorium Krystalograficzne. Wrocław, Polska 28.06-30.06
13. E. Wierzbicka, **A. Kłós**, M. Lefeld-Sosnowska, S. Ganschow, A. Pajączkowska, „ Topographic investigation of Nd and Y doped $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals”. Joint Meeting of German and Polish Associations for Crystal Growth. Berlin-Adlershof, Germany 06.03-08.03 2006 Programme and abstracts. s.114

14. E. Wierzbicka, **A. Kłos**, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, „Defekty sieci krystalicznej w jednoskośnych monokryształach $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ”. 47 Konwersatorium Krystalografii INTIBS PAN. Wrocław, Polska 30. 06-01.07 2005
15. **A. Kłos**, Cz.Pawlaczyk, E.Wierzbicka, A.Pajączkowska, „GdCOB single crystals growth and piezoelectric properties” Joint Meeting of German and Polish Associations for Crystal Growth. Berlin-Adlershof, Germany 06.03-08.03 2006
16. L.Lipińska, E.Loiko, **A.Kłos**, S.Ganschov, R.Diduszko, A.Pajączkowska, “On the synthesis and crystallization of yttrium aluminum garnet doped by Nd” Joint Meeting of German and Polish Associations for Crystal Growth. Berlin-Adlershof, Germany 06.03-08.03 2006
17. **A.Kłos**, J.Domagała, “Structural inhomogenities in GdCOB single crystals”, zgłoszone na 5th Int. Conf. on Solid State Crystals – Material Science and Applications, and 8th Polish Conference on Crystal Growth (ICSSC&7PCCG), Zakopane 2007
18. **A.Kłos**, E.Wierzbicka, A.L.Bajor and B.Kaczmarek: “Investigation of optical homogeneity in and around the core region in $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals” , zgłoszone na 5th Int. Conf. on Solid State Crystals – Material Science and Applications, and 8th Polish Conference on Crystal Growth (ICSSC&7PCCG), Zakopane 2007
19. **A.Kłos**, J.Domagała, A. Pajączkowska “Instabilities in the Czochralski growth of GdCOB single crystals”, zgłoszony na 15 Int. Conference on Crystal Growth, Salt Lake City, 2007