Академия наук УзССР

ИЯФ

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

Препринт № Р-9-309

М.Х.Ашуров, А.М.Курбанов, И.Н.Насыров

# ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ KHTT ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Ташкент

Печатается по постановлению редколлегии
препринтов ИЯФ АН УзССР от II.09.87

Рассматривается влияние термообработки в различных условиях на образование центров окраски в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната, как неактивированных, так и активированных ионами хрома и неодима. Численным моделированием дозной зависимости наводимой гамма-облучением окраски оценена концентрация дефектов в исследуемых кристаллах. Показано, что уменьшая концентрацию одного из типов дефектов путем отжига в вакууме можно добиться практически полного исчезновения наводимого при 300 К поглощения.

Colour centres formation in undoped and doped with chromium and neodimium ions calcium-niobium-gallium garnet crystals by thermal treating in different conditions is considered. Defects concentration in this crystals is estimated by additional coloration doze dependence computer simulation. It is shown that concentration decrease of one of the types of defects by vacuum annealing leads to practically complete additional coloration dissappearance at 300 K.

© Институт ядерной физики АН УзССР, 1987

Как известно, среди лазерных кристаллов наиболее интенсивно изучаемыми и широко применяемыми являются кристаллы со структурой граната. Наряду с удачным сочетанием спектроскопических, механических, теплофизических и других свойств технологический аспект играет важную роль в широком практическом применении лазерных материалов. Так, при рекомендации новых лазерных кристаллов гадолиний-скандий-галлиевого граната (ГСГГ), активированных хромом и неодимом, кроме повышения выходной энергии генерации в 2-3 раза за счет эффективной сенсибилизации люминесценции ионов неодима ионами хрома, удовлетворительных значениях прочности и теплопроводности, увеличение в несколько раз скорости и более низкая температура синтеза ($T=1860^{o}C$) по сравнению с широко применяемыми в настоящее время кристаллами иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) с неодимом ($T=1940^{o}C$) явились существенным фактором в пользу кристаллов ГСГГ-Cr,Nd /1,2/. С этой точки зрения получение нового лазерного материала - кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната (КНГГ) с низкой температурой синтеза ($T=1400^{o}C$), в которых также наблюдается активная передача энергии от ионов хрома к ионам неодима /3/, привлекает внимание к исследованию свойств данной активной среды.

В настоящей работе рассматривается влияние термообработки на образование центров окраски в кристаллах КНГГ. Приводятся результаты исследования спектров поглощения, спектров и дозной зависимости наведенного поглощения, кривых термостимулированной люминесценции от температуры и условий термообработки.

Кристаллы для исследований были выращены методом Чохральского. Рассматривались неактивированный, активированный неодимом с концентрацией $C_{Nd}=2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$, хромом $C_{Cr}=2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$ и одновременно неодимом $C_{Nd}=10^{20}$ $см^{-3}$ и хромом $C_{Cr}=10^{20}$ $см^{-3}$ образцы. Спектры поглощения снимались при 300 К в области 200-800 нм на спетрофотометре Specord UV VIS. Спектры наведенного поглощения по-

лучены как разность спектров поглощения до и после $\gamma$-облучения при 300 К. Облучение осуществлялось $\gamma$-источником $^{60}Co$ мощностью 1170 Р/с до дозы заведомого насыщения $10^6$ Р. Дозная зависимость наведенного поглощения строилась на основании изменения интенсивности в максимуме полосы наведенного поглощения от суммарного времени облучения. Термостимулированная люминесценция регистрировалась интегрально в области 200-800 нм в диапазоне 100-500 К при скорости нагрева 0,23 К/с. Термообработка проводилась на воздухе и в вакууме в течение 1 часа при температуре до 1170 К.

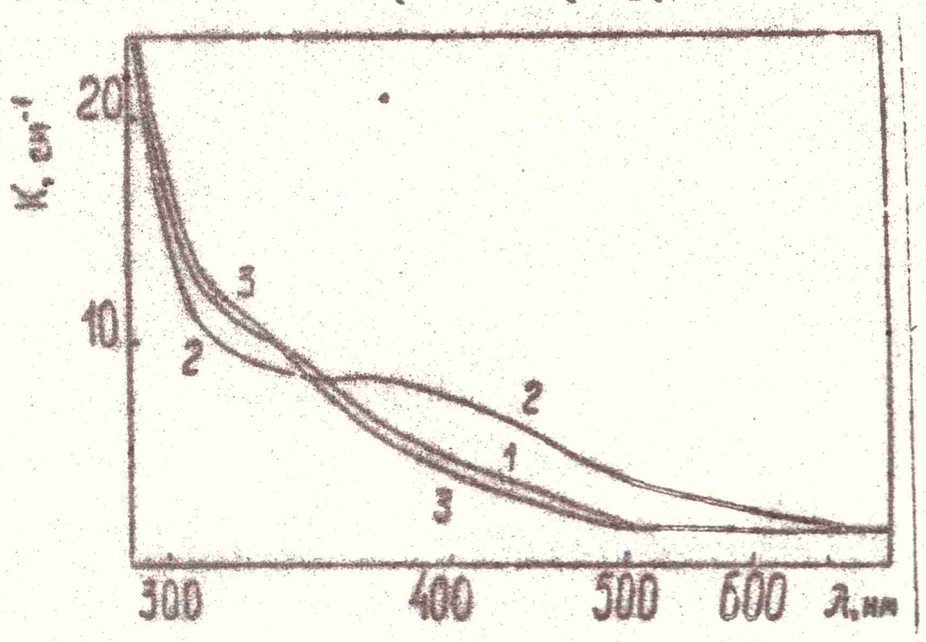


Рис.1. Спектры поглощения неактивированного кристалла КНГГ: 1 - исходного, 2 - термообработанного в течение 1 часа при 1170 К на воздухе, 3 - при 1120 К в вакууме

На рис.1 приведены спектры поглощения неактивированного кристалла КНГГ, исходного и термообработанного в течение 1 часа при 1170 К на воздухе и при 1120 К в вакууме. В исходном образце в коротковолновой части спектра наблюдается увеличение интенсивности поглощения при $\lambda < 500$ нм со слабовыделенной накладывающейся полосой при $\lambda < 370$ нм и значительным ростом интенсивности поглощения при $\lambda < 310$ нм. В термообработанном на воздухе образце интенсивность поглощения при $\lambda < 500$ нм незначительно ($\Delta K \sim 0,7$ см$^{-1}$) уменьшается, а при $\lambda < 340$ нм - несколько увеличивается. Гораздо более заметные изменения спектров поглощения наблюдаются в термообработанном в вакууме образце. Во-первых, образец слегка мутнеет за счет появления рассеивающих центров, что приводит к общему увеличению интен-

сивности поглощения (вклад рассеивания на рисунке исключен), во-вторых, увеличивается относительная интенсивность поглощения при уменьшении длины волны во всем рассматриваемом диапазоне $\lambda < 800$ нм, в-третьих, увеличивается относительное поглощение при $\lambda < 500$ нм, в-четвертых, относительное поглощение при $\lambda < 350$ нм уменьшается по сравнению с исходным образцом вплоть до просветления. При повторной термообработке на воздухе предварительно отожженного в вакууме образца спектр поглощения возвращается практически к исходному.

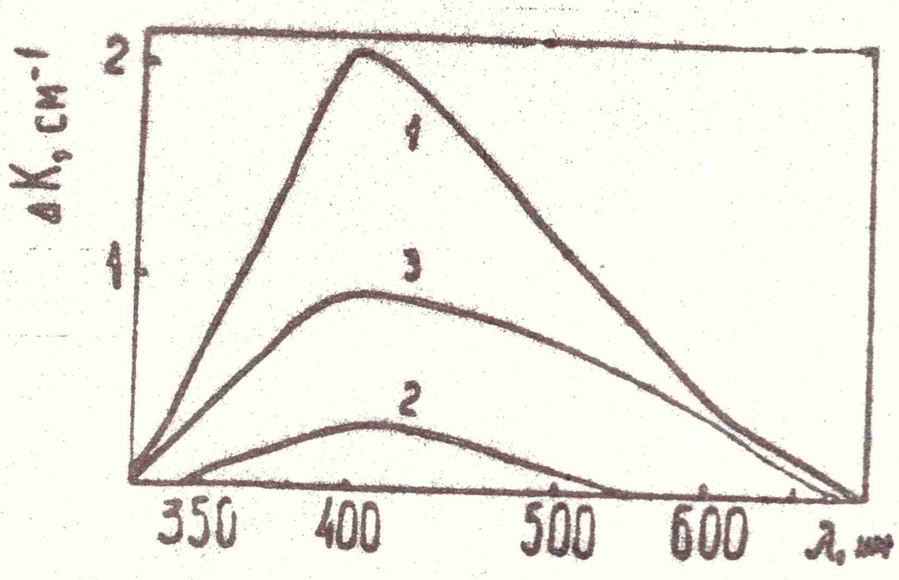


Рис.2. Спектры наведенного $\gamma$-облучением при 300 К дозой $10^6$ Р поглощения в неактивированном кристалле КНГГ: I - исходном, 2 - повторно термообработанном на воздухе при 970 К после предварительного отжига в вакууме при 1120 К, 3 - повторно термообработанном на воздухе при 1070 К

На рис.2 приведены спектры наведенного поглощения в неактивированном кристалле КНГГ, повторно термообработанном на воздухе после предварительного отжига в вакууме при 1120 К. В исходном образце после $\gamma$-облучения при 300 К дозой $10^6$ Р наблюдается появление широкой бесструктурной полосы в области 330-750 нм с максимумом при 400 нм. После термообработки на воздухе интенсивность наведенного $\gamma$-облучением поглощения незначительно увеличивается (~ 5 % от исходного). После термообработки в вакууме при 1120 К наведенное поглощение практически отсутствует, т.е. кристалл становится радиационно стойким. Повторная термообработка на воздухе при 970 К приводит к появлению слабого наведенного поглощения, которое увеличива-

ется в термообработанном на воздухе при 1070 и 1120 К образце. В последнем случае интенсивность наведенного поглощения восстанавливается вплоть до значения в исходном образце.

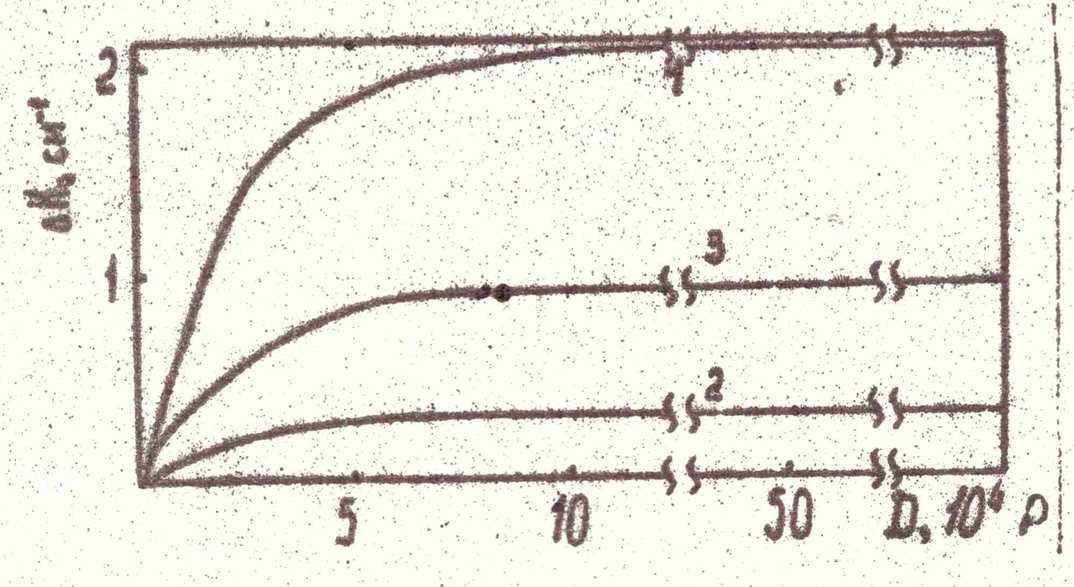


Рис.3. Дозная зависимость интенсивности наведенного поглощения при $\lambda$ =400 нм $\gamma$-облученного при 300 К неактивированного кристалла КНГТ (1-3 см. рис. 2)

На рис.3 приведена дозная зависимость интенсивности в максимуме полосы наведенного поглощения $\lambda$ =400 нм $\gamma$-облученного при 300 К неактивированного кристалла КНГТ. В исходном образце насыщение наведенного поглощения до уровня 95 % от максимального происходит при дозе $7{,}5 \cdot 10^4$ Р. В термообработанном в вакууме при 1120 К наведенное поглощение не наблюдается. После повторной термообработки на воздухе при 970 К предварительно отожженного в вакууме образца насыщение наведенного поглощения до уровня 95 % от максимального происходит при дозе $4{,}5 \cdot 10^4$ Р, термообработанного при 1070 К - при $6 \cdot 10^4$ Р, при этом максимальная интенсивность наведенного поглощения составляет, соответственно, 14 и 44 % от исходного. При термообработке при 1120 К интенсивность и скорость насыщения наведенной окраски практически совпадают с исходным образцом.

На рис.4 приведены кривые термостимулированной люминесценции $\gamma$-облученного при 77 К дозой заведомого насыщения $10^6$ Р неактивированного кристалла КНГТ. В исходном образце наблюдаются два интенсивных пика на кривой термостимулированной люминесценции с максиму-

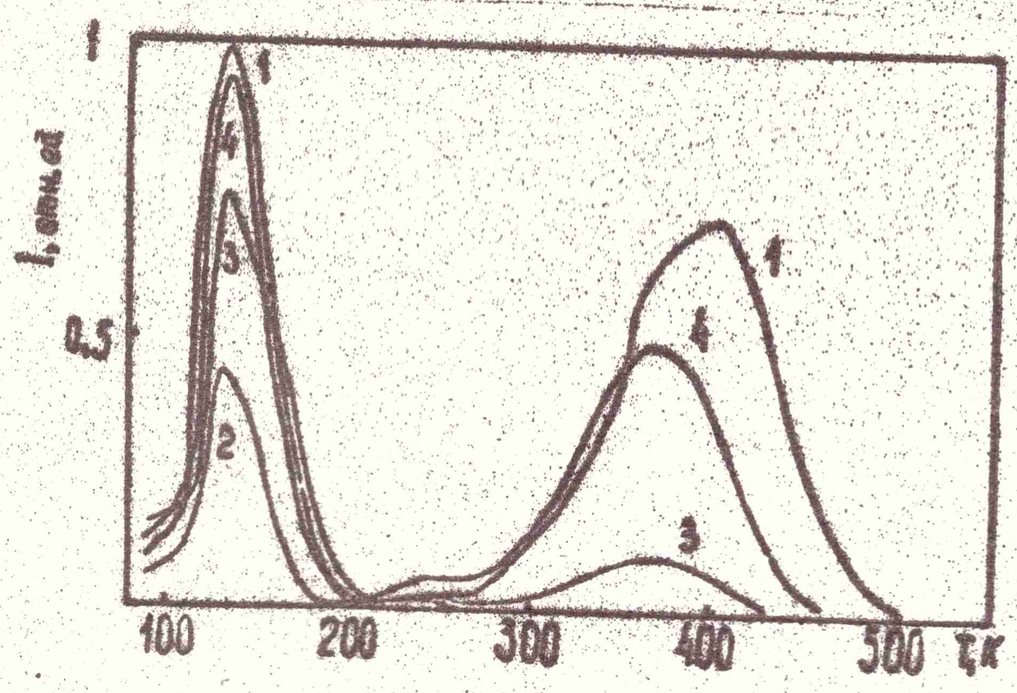


Рис.4. Термостимулированная люминесценция γ-облученного при 77 К дозой $10^6$ Р неактивированного кристалла КНГТ: I – исходного, 2 – термообработанного в течение I часа при II20 К в вакууме, 3 – термообработанного на воздухе при 970 К после предварительного отжига в вакууме, 4 – повторно термообработанного на воздухе при I070 К

мами при I30 и 390 К. В термообработанном в вакууме при II20 К образце площадь под пиком с максимумом при I30 К уменьшается в 8 раз по сравнению с исходным образцом, а пик с максимумом при 390 К практически не наблюдается. В повторно термообработанном на воздухе при 970 К после вакуумного отжига образце площадь под пиком с максимумом при I30 К возрастает до 60 % от исходного, а максимум пика при T > 300 К сдвигается до 360 К и площадь, ограниченная этим пиком, составляет I0 % от исходного. В повторно термообработанном на воздухе при I070 К образце площадь под пиками с максимумами при I30 и 360 К составляет, соответственно, 90 и 50 % от исходного. После термообработки на воздухе при II20 К кривые термостимулированной люминесценции практически совпадают с наблюдаемыми в исходном образце.

В активированных неодимом, хромом и одновременно хромом и неодимом образцах термообработка в вакууме при II20 К также приводит к практически полному исчезновению наводимого γ-облучением при 300 К поглощения, т.е. термообработанные в таких условиях кристаллы КНГТ независимо от типа и концентрации в указанных выше пределах ионов

примеси становятся радиационно стойкими. Повторная термообработка на воздухе восстанавливает интенсивность наведенного поглощения и кривые термостимулированной люминесценции исследуемых кристаллов.

В работе /3/ рассматривались кристаллы КНГГ со структурной формулой $\square_{0,05}Ca_{2,95}[\square_{0,025}Ca_{0,07}Nb_{1,62}Ga_{0,275}](\square_{0,025}Nb_{0,05}Ga_{2,925})O_{12}$, где символом $\square$ обозначены вакансии в катионных позициях всех ионов. Исходя из формулы в кристаллах КНГГ имеется порядка $10^{20}$ $см^{-3}$ катионных вакансий - центров захвата электронов при облучении. Судя по экспериментальным данным на роль центров захвата дырок может претендовать кислород, располагающийся на части катионных вакансий. Число таких центров не должно превышать $10^{17}$ $см^{-3}$ - предела точности приведенных в /3/ результатов измерений концентрации кислорода в кристаллах КНГГ.

В /4/ путем численного моделирования кинетики накопления захваченных зарядов, число которых пропорционально интенсивности наве-

Концентрация захваченных зарядов при различных дозах облучения и концентрациях дефектов — Таблица

| Доза, Р | Концентрация дефектов, $см^{-3}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $2\cdot10^{17}$ | $1\cdot10^{17}$ | $5\cdot10^{16}$ | $2\cdot10^{16}$ |
| | Концентрация захваченных зарядов, $см^{-3}$ | | | |
| $1,05\cdot10^{4}$ | $6,47\cdot10^{16}$ | $5,00\cdot10^{16}$ | $3,37\cdot10^{16}$ | $1,69\cdot10^{16}$ |
| $2,57\cdot10^{4}$ | $1,23\cdot10^{17}$ | $8,10\cdot10^{16}$ | $4,65\cdot10^{16}$ | $1,98\cdot10^{16}$ |
| $5,15\cdot10^{4}$ | $1,70\cdot10^{17}$ | $9,60\cdot10^{16}$ | $4,97\cdot10^{16}$ | $2,00\cdot10^{16}$ |
| $7,72\cdot10^{4}$ | $1,88\cdot10^{17}$ | $9,91\cdot10^{16}$ | $5,00\cdot10^{16}$ | $2,00\cdot10^{16}$ |
| $1,03\cdot10^{5}$ | $1,95\cdot10^{17}$ | $9,97\cdot10^{16}$ | $5,00\cdot10^{16}$ | $2,00\cdot10^{16}$ |
| $5,24\cdot10^{5}$ | $2,00\cdot10^{17}$ | $1,00\cdot10^{17}$ | $5,00\cdot10^{16}$ | $2,00\cdot10^{16}$ |
| $1,05\cdot10^{6}$ | $2,00\cdot10^{17}$ | $1,00\cdot10^{17}$ | $5,00\cdot10^{16}$ | $2,00\cdot10^{16}$ |

денной окраски, оценены концентрации дефектов в кристаллах ГСГГ. Использование этой же модели для кристаллов КНГГ приводит к результатам, представленным в таблице. Так, для случая постоянной концентрации числа захватывающих электроны центров $n_1=10^{20}$ см$^{-3}$ наилучшее соответствие с дозной зависимостью наведенного поглощения для исходного неактивированного кристалла КНГГ (рис.3) получается при концентрации кислорода на катионных вакансиях $n_2=2\cdot10^{17}$ см$^{-3}$, что хорошо совпадает со сделанной нами выше оценкой. Уменьшение числа таких кислородных центров захвата дырок, например, при отжиге в вакууме, обусловливает уменьшение интенсивности и увеличение скорости накопления наведенной окраски, что подтверждается экспериментальными результатами.

Таким образом, радиационной стойкости к облучению жесткими квантами перспективных лазерных материалов на основе кристаллов КНГГ можно достичь уменьшая количество дефектов только одного типа, например, кислорода на катионных вакансиях путем термообработки в вакууме, даже не уменьшая общего количества дефектов в кристаллах.

Авторы благодарят Воронько Ю.К., Батыгова С.Х. и Еськова Н. за полезные обсуждения и предоставленные кристаллы для исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жариков Е.В., Ильичев Н.Н., Лаптев В.В. [и др.]. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов гадолиний-скандий-галлиевого граната, активированных ионами хрома и неодима. Квантовая электроника, 1983, т.10, № 1, с.140-144.
2. Прохоров А.М. Новое поколение твердотельных лазеров. УФН, 1986, т.148, № 1, с.7-33.
3. Каминский А.А., Белоконева Е.Л., Буташин А.В. [и др.]. Кристаллическая структура и спектрально-люминесцентные свойства катион-дефицитного граната $Ca_3(Nb,Ga)_2Ga_3O_{12}$-$Nd^{3+}$. Изв. АН СССР.

Неорганические материалы, 1986, т.22, № 7, с.1061-1071.
4. Ашуров М.Х., Насыров И.Н., Хабибуллаев П.К. Преобразование дефектов в кристаллах ГСГГ при активации ионами хрома. Препринт ИЯФ АН УзССР № Р-9-296, Ташкент, 1987, 12 с.

Рукопись поступила в издательский отдел 10.09.87

Отпечатано на ротапринте ИЯФ АН УзССР
702132 п.Улугбек, Куйбышевского р-на, г.Ташкента
Научно-информационный и издательский отдел
Института ядерной физики АН УзССР
Заказ № 46 Тираж 275 Уч.-изд.л. 0,5
Редактор Д.Г.Галяутдинова
Подписано в печать 21.X.87 Р 02208
Цена 7 коп.