Академия наук УзССР

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

Р-9-371

М.Х.Ашуров, С.Х.Батыгов, Н.А.Еськов,
А.М.Курбанов, И.Н.Насыров, В.В.Осико,
Н.М.Полозков, Н.Н.Рыскин, М.И.Тимошечкин

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ И ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИЙ-НИОБИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА

Ташкент

Печатается по постановлению редколлегии
препринтов ИЯФ АН УзССР от 23.06.88

Исследовано изменение спектров поглощения неактивированных и активированных ионами хрома и неодима кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната при термообработке и гамма-облучении. Рассматривается природа образующихся центров окраски.

Optical absorption spectra changes in undoped and doped with chromium and neodimium ions calcium-niobium-gallium garnet crystals, caused by thermal annealing and gamma-irradiation, are investigated. The nature of formed colour centres is discussed.

© Институт ядерной физики АН УзССР, 1988

Введение

Наряду со спектроскопическими и механо-теплофизическими свойствами технологический аспект играет важную роль в широком практическом применении лазерных материалов. Так при рекомендации новых кристаллов гадолиний-сканций-галлиевого граната (ГСГГ), активированных ионами неодима и хрома, существенным фактором в их пользу по сравнению с широко применяемыми в настоящее время кристаллами иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) с неодимом явилась, наряду с повышением выходной энергии генерации за счет эффективной сенсибилизации ионов неодима ионами хрома, более низкая температура синтеза (1840°С по сравнению с 1940°С для ИАГ) [1,2]. С этой точки зрения получение нового лазерного материала - кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната (КНГГ) с низкой температурой синтеза (1460°С) [3], в которых также наблюдается эффективная передача энергии от ионов хрома к ионам неодима [4], привлекает внимание к исследованию оптических свойств этой активной среды.

В данной работе исследовались изменения спектров поглощения чистых и активированных примесями неодима и хрома кристаллов КНГГ, вызываемые термообработкой в вакууме и на воздухе, а также действием ионизирующего излучения. Исследовалось также влияние предварительной термообработки на радиационное окрашивание и термовысвечивание кристаллов.

Кристаллы для исследований были выращены методами Чохральского и Степанова. Изучались неактивированные кристаллы и кристаллы, содержащие неодим и хром по отдельности и совместно в различных концентрациях от 10^{19} до $2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$. Спектры поглощения снимались в области 200 - 1000 нм на спектрофотометрах Specord UV VIS и СФ-8. Спектры наведенного поглощения получены как разность спектров поглощения до и после отжига или γ-облучения. Спектры фотолюминесценции при возбуждении отдельными линиями ртутной лампы ДРЛ-250 получены на спектрометре СДЛ-1 в области 600 - 1000 нм при использовании монохроматора SPM-2. Термообработка проводилась на воздухе или в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) при температурах до 1170 К. Облучение осуществлялось γ- источником ^{60}Co мощностью 1170 Р/с. Термостимулированная люминесценция регистрировалась интегрально в области 200-800 нм в диапазоне 100-500 К после облучения кристаллов при температуре жидкого азота, скорость нагрева составляла 0,23 К/с.

Результаты

Спектры поглощения исследованных кристаллов КНГТ приведены на рис.I. В неактивированном кристалле (рис.Iа) ультрафиолетовый

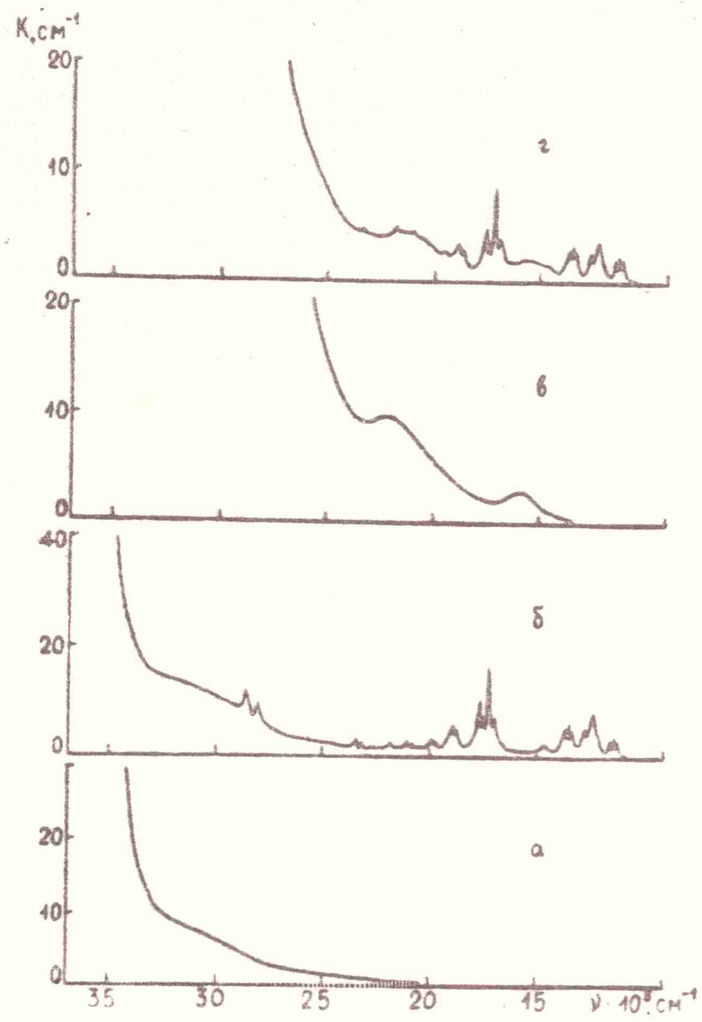

Рис.I. Спектры поглощения кристаллов: а) КНГТ, б) КНГТ - Nd (C_{Nd} $2{,}0\cdot10^{20}$ $см^{-3}$), в) КНГТ-Cr (C_{Cr} = $2{,}2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$), г) КНГТ - Cr,Nd (C_{Cr} $1{,}1\cdot10^{20}$ $см^{-3}$, C_{Nd} = $1{,}0\cdot10^{20}$ $см^{-3}$).

(УФ) край поглощения около 33000 $см^{-1}$; [illegible] краем имеется погл[illegible] виде нечетко выраж[illegible] полосы или ступеньки в [illegible] ти 33000 - 27000 $см^{-1}$. [illegible] месь неодима дает узкие по[illegible] лосы поглощения, соответст[illegible] вующие $f-f$ переходам в ионе Nd^{3+} (рис. Iб). Введение в кристаллы хрома приводит к появлению интенсивного УФ поглощения (рис.Iв и Iг), длинноволновый хвост которого заходит далеко в видимую область, перекрываясь с полосами поглощения Cr^{3+}, соответствующими переходам $^4A_2 \rightarrow {}^4T_I$ (22000 $см^{-I}$) и $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (I4800 $см^{-I}$), причем в максимуме полосы 22000 $см^{-I}$ показатель поглощения вдвое меньше, чем в хвосте УФ поглощения на этой частоте.

Отжиг на воздухе при II70 К приводит к незначительным изменениям в спектрах поглощения, например, в неактивированных кристаллах в результате отжига на воздухе при II70 К несколько увеличивается поглощение в области $h\nu < 30000$ $см^{-I}$ и уменьшается в области $20000 < h\nu < 30000$ $см^{-I}$. Значительно большее влияние на спектры поглощения оказывает отжиг в вакууме, причем характер влияния зависит от содержания хрома и от температуры отжига. На рис.2 приведены спектры наведенного поглощения исследованных кристаллов после отжигов в вакууме при 920 и I020 К .

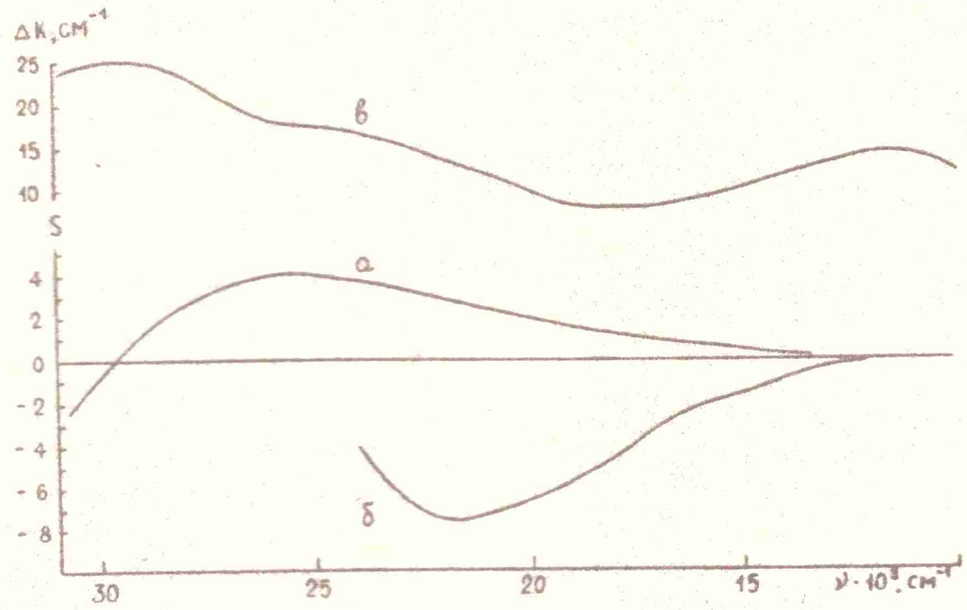

Рис.2. Спектры наведенного поглощения после отжига I час в вакууме: а) КНГТ ($T_{отж}$=920К), б) КНГТ-Cr,Nd (C_{Cr} = $1,4\cdot10^{20}$ $см^{-3}$, C_{Nd} = $1,7\cdot10^{20}$ $см^{-3}$, $T_{отж}$= 970 К), в) КНГТ ($T_{отж}$= 1020 К).

Вакуумный отжиг при 920 К ("мягкий" отжиг) вызвал в кристаллах, не содержащих хрома, увеличение поглощения в области $h\nu < 29000$ $см^{-1}$ с максимумом наведенного поглощения на 25000 $см^{-1}$ и просветление в области $h\nu > 29000$ $см^{-1}$ (рис.2а), а в кристаллах с хромом – просветление в полосе с максимумом при 22000 $см^{-1}$ (рис.2б). В кристаллах КНГТ-Nd и КНГТ-Cr,Nd изменения в спектрах были такими же, как в соответствующих кристаллах без неодима. Отжиг в вакууме при 1070 К и более высоких температурах в течение I часа ("жесткий" отжиг) во всех исследованных кристаллах без хрома привел к росту поглощения по всему спектру (рис.2в). Аналогичное увеличение поглощения по всему спектру ("потемнение" кристаллов) в образцах, содержащих хром, происходит при несколько больших температурах (T > 1050К).

На рис. 3а и 4а приведены зависимости показателя наведенного поглощения на 31000 $см^{-1}$ в неактивированном кристалле КНГТ от температуры отжига (при длительности отжига I час) и от длительности отжига при постоянной (T=920 К) температуре. Видно, что переход от мягкого к жесткому отжигу происходит в узком интервале температур: заметное просветление в УФ области начинается при 850 К, а при 970 К за I час отжига уже проявляется общее потемнение кристалла. С увеличением длительности отжига потемнение кристалла становится заметным и при 920 К. Аналогичные зависимости для кристаллов, содержащих

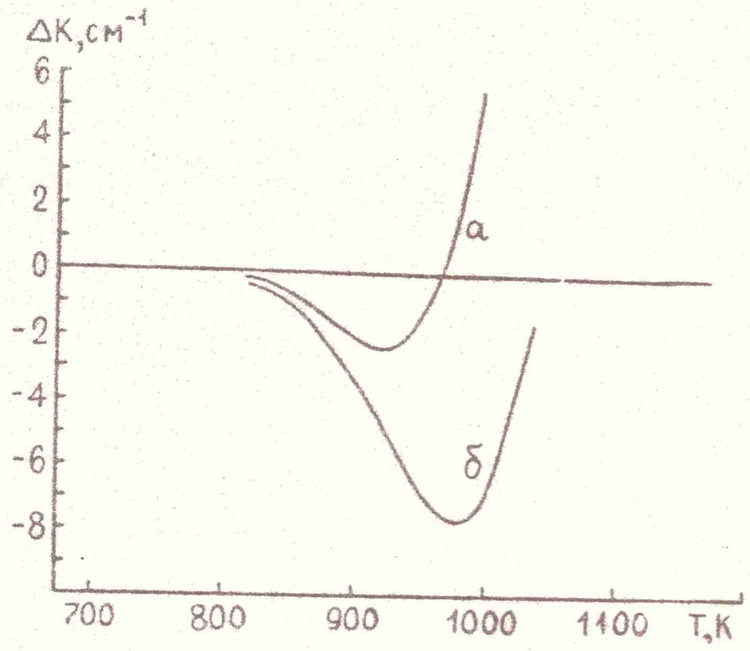

Рис.3. Зависимость показателя наведенного поглощения от температуры отжига в вакууме ($t_{отж}$=I час): а) КНГТ ($h\nu$=25000 $см^{-I}$), б) КНГТ - Cr ,Nd (C_{Cr} = $I,4\cdot I0^{20}$ $см^{-3}$, C_{Nd} = $I,7\cdot I0^{20}$ $см^{-3}$, $h\nu$= 22000 $см^{-I}$).

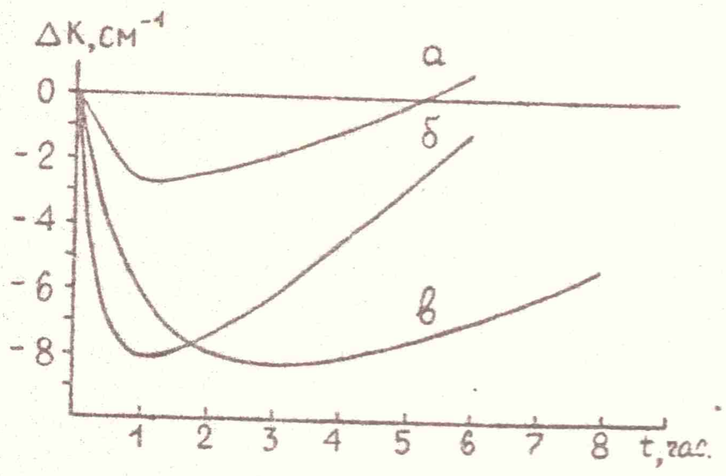

Рис.4. Зависимость показателя наведенного поглощения от времени отжига в вакууме: а) КНГТ ($T_{отж}$=920 K,$h\nu$= 25000 $см^{-I}$), б),в) КНГТ-Cr ,Nd (C_{Cr} = $I,4\cdot I0^{20}$ $см^{-3}$, C_{Nd} = $I,7\cdot I0^{20}$ $см^{-3}$, $h\nu$ = 22000 $см^{-I}$), б) $T_{отж}$= 970 K, в) $T_{отж}$=920 K.

хром, показаны на рис. 3б, 4в, 4б. Максимум просветления на 22000 $см^{-I}$ наступает при температуре 970 K при длительности отжига I час, причем такого же просветления можно достичь, отжигая при более низкой температуре (T=920 K), но при большей длительности отжига (3 часа). Увеличение длительности отжига приводит в конечном итоге, как и в образцах без хрома, к общему потемнению кристаллов. Изменения в спектрах поглощения всех исследованных кристаллов, вызываемые отжигом в вакууме при температурах 920 - I070 K, устраняются отжигом на воздухе при T ≥ II70 K.

Спектры наведенного поглощения неотожженных кристаллов после γ-облучения дозой $I0^6$P приведены на рис.5. В кристаллах без хрома (рис.5а и 5б) γ-облучение так же, как и мягкий

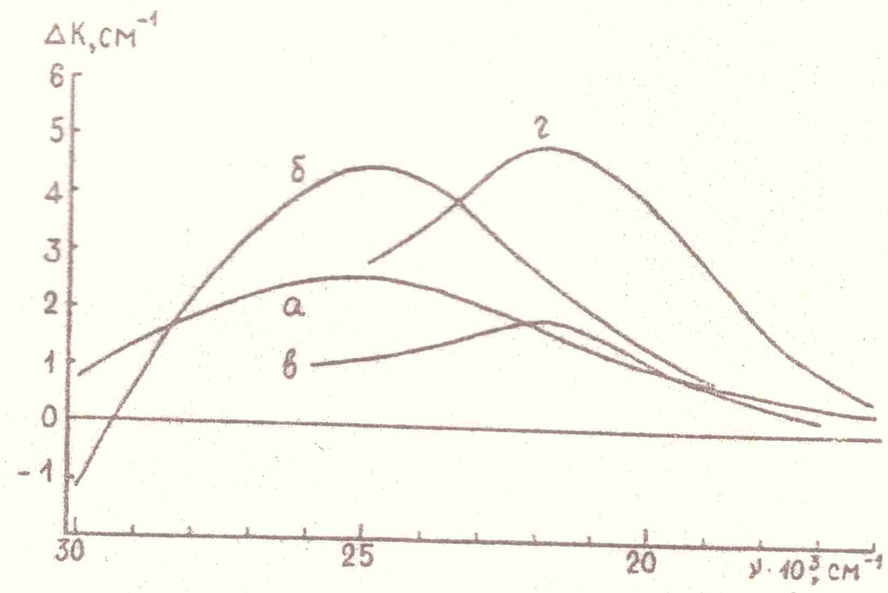

Рис.5. Спектры наведенного поглощения после γ-облучения дозой 10^6 Р при Т= 300 К: а) КНГГ, б) КНГГ-Nd (C_{Nd}= $2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$), в) КНГГ-Cr (C_{Cr}= $2,2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$), г) КНГГ-Cr,Nd (C_{Cr} = $1,1\cdot10^{20}$ $см^{-3}$, C_{Nd} =10^{20} $см^{-3}$).

отжиг в вакууме, наводит поглощение с максимумом на 25000 $см^{-1}$. В кристаллах, содержащих хром, γ-облучение наводит поглощение с максимумом на 22000 $см^{-1}$, т.е. в этом случае действие γ-облучения (рис. 5в и 5г) противоположно действию вакуумного отжига (рис.2б).

Чувствительность кристаллов к γ-облучению зависит от термообработки. На рис.6 приведены спектры наведенного поглощения

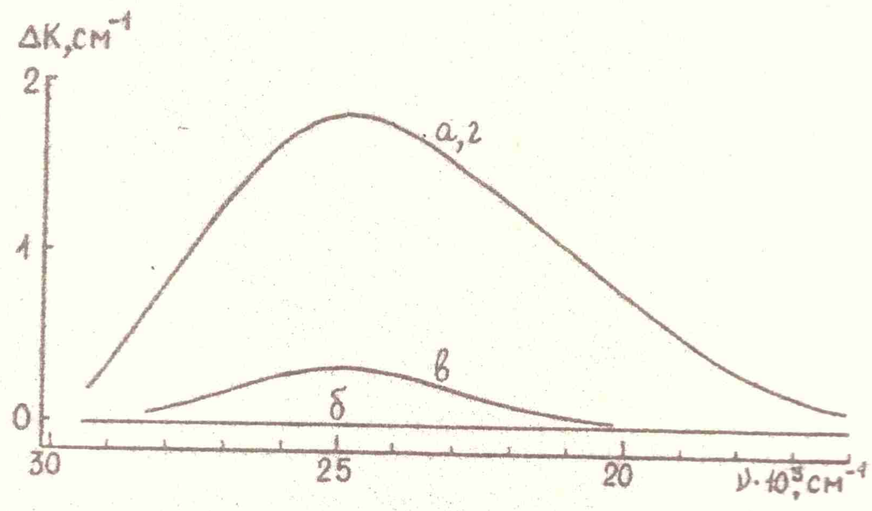

Рис.6. Спектры γ-наведенного поглощения в зависимости от вида отжига неактивированного КНГГ: а) исходный, б) отожжен в вакууме при 920 К, в),г) после отжига в вакууме при 920 К отожжены на воздухе при 970 и 1170 К.

неактивированного кристалла КНГГ до и после отжигов на воздухе и в вакууме. В кристаллах, отожженных в вакууме при 920 К, γ-облучение при 300 К не наводит дополнительного поглощения (рис.6б), т.е. кристаллы оказываются устойчивыми к радиационно-

му окрашиванию при комнатной температуре. Отжиг на воздухе при 970 К частично восстанавливает чувствительность кристаллов к γ-облучению (рис.6в), а в кристаллах, отожженных на воздухе при 1170 К, полностью восстанавливается исходный уровень наводимого γ-облучением окрашивания (рис.6г).

Между радиационным окрашиванием и кривыми термовысвечивания существует определенная корреляция, которая проявляется в зависимостях от активатора и термообработки. На рис.7 приведе-

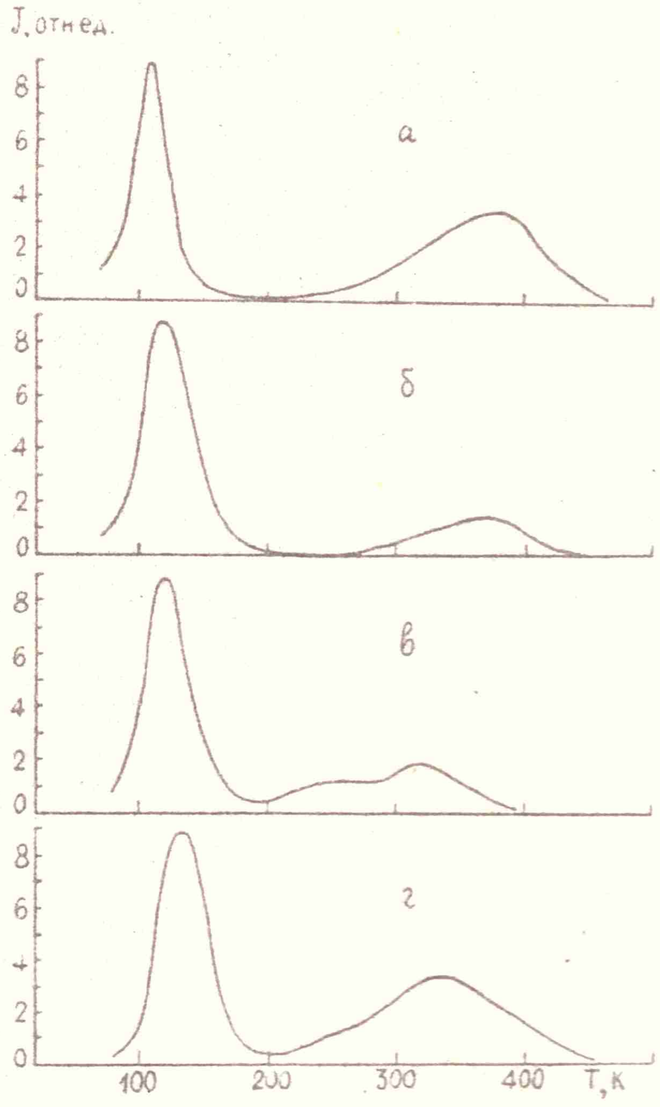

Рис.7. Кривые термовысвечивания γ-облученных при T= 77 К кристаллов: а) КНГТ, б) КНГТ-Nd ($C_{Nd}=2\cdot10^{20}$ $см^{-3}$), в) КНГТ-Cr ($C_{Cr}=1\cdot10^{20}$ $см^{-3}$), г) КНГТ-Cr, Nd ($C_{Cr}=1\cdot10^{20}$ $см^{-3}$, $C_{Nd}=10^{20}$ $см^{-3}$).

ны кривые термовысвечивания неотожженных кристаллов, облученных при 77 К дозой 10^6Р. Спектры γ-люминесценции этих кристаллов (совпадающие со спектрами фотолюминесценции, за исключением неактивированных кристаллов, где свечения при фотовозбуждении не обнаружено) показаны на рис.8. Кривая термовысвечивания (ТВ) неактивированного кристалла состоит из двух основных пиков с максимумами 130 и 390 К. Примесь неодима не оказывает существенного влияния на кривые ТВ так же, как и на окрашивание, а присутствие хрома вызывает смещение высокотемпературного пика к низким температурам на 40-50 К. Влияние отжига на кривые ТВ показано на рис.9 для неактивированного кристалла. Отжиг в вакууме привел к исчезновению пика 390 К и значительному (2,5 раза) уменьшению площади пика 130 К. После отжига на воздухе при 970 К

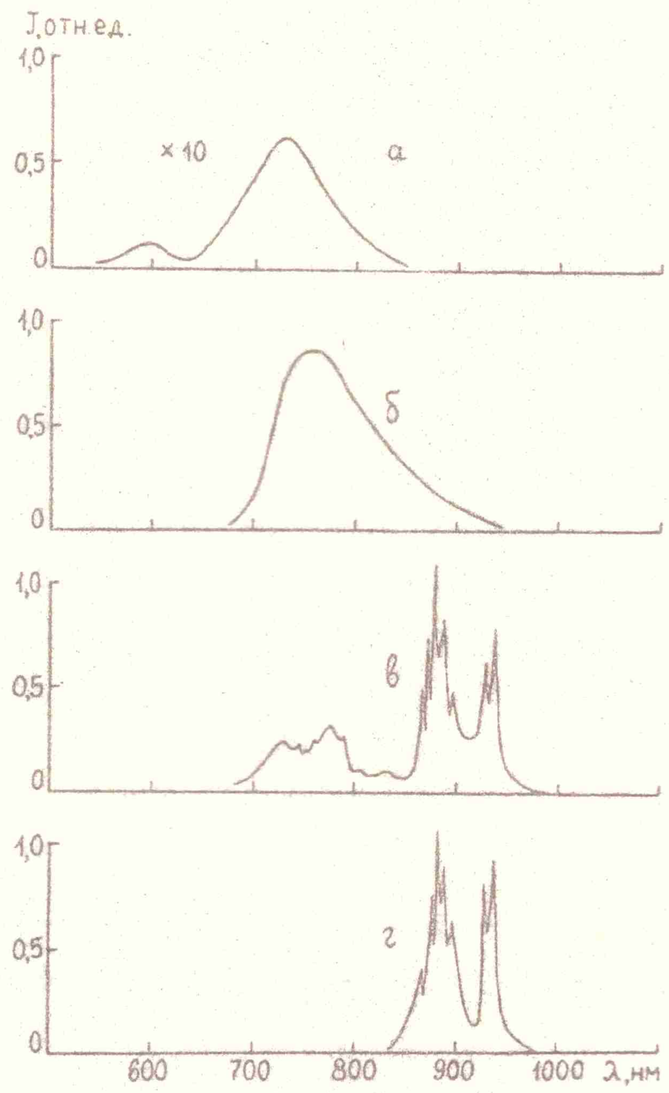

Рис.8. Спектры γ-люминесценции кристаллов: а) КНГТ, б) КНГТ-Cr (C_{Cr} =2,2·10^{20} $см^{-3}$), в) КНГТ-Cr,Nd (C_{Cr}= 10^{20} $см^{-3}$, C_{Nd} =10^{20} $см^{-3}$), г) КНГТ-Nd (C_{Nd} =2·10^{20} $см^{-3}$).

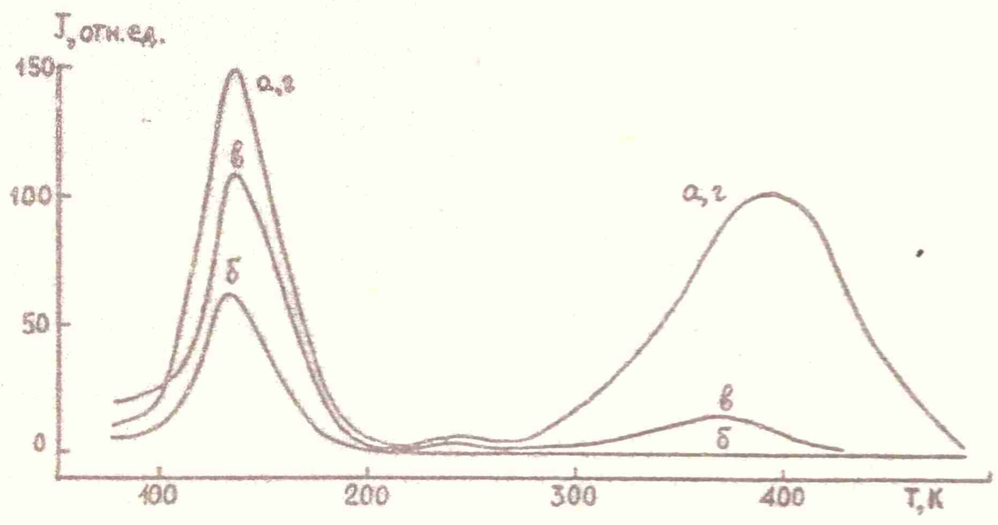

Рис.9. Влияние отжига на кривые термовысвечивания неактивированного кристалла КНГТ: а) исходная кривая ТВ, б) после отжига в вакууме при 920 К, в) после отжига в вакууме с последующим отжигом на воздухе при Т=970 К, г) с последующим отжигом на воздухе при Т= 1170 К.

I час площадь пика 130 К возросла до 85% исходной, и снова появился высокотемпературный пик, несколько смещенный к низким температурам (T_M=360 К); площадь этого пика составляет 10% от площади исходного пика 390 К. Отжиг на воздухе при 1170 К практически полностью восстанавливает исходную кривую термовысвечивания.

Обсуждение

Интенсивное поглощение в УФ и видимой областях спектра в кристаллах КНГГ, содержащих хром, может быть связано с полосой переноса заряда $O^{2-} \to Cr^{3+}$ или $O^{2-} \to Cr^{4+}$. Аналогичное поглощение наблюдалось и в других хромсодержащих гранатах (ИАГ, ГСГГ), но в КНГГ это поглощение заходит значительно дальше в длинноволновую область. Например, в ГСГГ - Cr отмечался рост поглощения в области $h\nu > 32000$ см$^{-1}$ [5], т.е. на 10000 см$^{-1}$ дальше в УФ области по сравнению с аналогичным поглощением в КНГГ. Увеличение поглощения на длинноволновом крыле полосы переноса заряда в КНГГ может быть вызвано как увеличением интенсивности этой полосы (например, вследствие повышенной концентрации ионов Cr^{4+}, если эта полоса принадлежит комплексу O^{2-}-Cr^{4+}), так и ее смещением к низким частотам под влиянием либо структурных дефектов (в КНГГ около 12% катионных узлов занято вакансиями), либо ионов Nb^{5+}.

Изменения спектров поглощения и кривых ТВ, вызываемые термообработкой и γ-облучением, определяются процессами заполнения или опустошения электронных уровней в запрещенной зоне, связанных с дефектами. Дефекты (катионные и кислородные вакансии, неконтролируемые примеси, активаторы) создают набор уровней в запрещенной зоне. В исходном кристалле часть уровней заполнена (наиболее глубокие, т.е. близкие к валентной зоне), часть (менее глубокие) пуста. Отжиг в вакууме вызывает выделение кислорода с образованием в кристалле нейтральных вакансий кислорода V_o^*. Если в кристалле имеются какие-либо пустые уровни A_1 (рис.10) более глубокие, чем уровни, связанные с вакан-

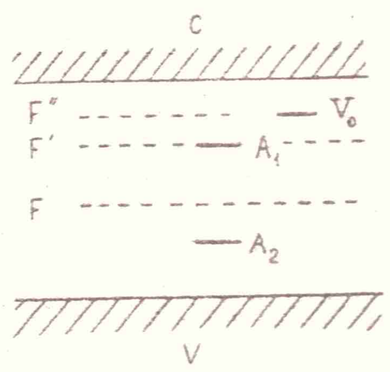

Рис.10. Положение уровня Ферми в кристаллах КНГГ: F - до отжига, F′ - после мягкого отжига в вакууме, F″ - после жесткого отжига в вакууме.

сиями кислорода, электроны перейдут на эти уровни, оставив ионизованные вакансии V_o^+ или V_o^{++}. При этом будут наблюдаться изменения в спектрах поглощения, обус-

ловленные как уменьшением концентрации пустых уровней A_I, так и увеличением концентрации заполненных уровней (A_I + e) и ионизованных вакансий. В кристаллах КНГГ, не содержащих хром, пустым уровням A_I можно приписать прикраевое поглощение в области 33000 - 27000 $см^{-1}$ (рис.Iа). Происхождение этих уровней неизвестно, но предположительно можно их связать с какими-то собственными дефектами, либо с неконтролируемыми примесями переходных металлов. Уменьшение концентрации пустых уровней A_I проявляется в просветлении в области $h\nu > 30000$ $см^{-1}$ после мягкого отжига в вакууме, а образующиеся при этом центры A_I + e ответственны за наведенное поглощение в области 25000 $см^{-1}$. В кристаллах, содержащих хром, спектр наведенного мягким отжигом просветления совпадает с полосами поглощения трехвалентного хрома, что дает основания предполагать, что это просветление связано с уменьшением концентрации Cr^{3+}. Можно далее предположить, что при отжиге в вакууме концентрация Cr^{3+} уменьшается за счет его восстановления до Cr^{2+}; в этом случае уровни A_I (рис.10) соответствуют ионами Cr^{2+}. С другой стороны, следует иметь в виду, что приписать "полосы" наведенного поглощения или просветления какому-либо одному центру нельзя, поскольку изменения в спектрах представляют собой суммарный эффект образования одних и исчезновения других центров. Поэтому необходимо дополнительно предположить, что в области 25000 - 13000 $см^{-1}$ сечение поглощения Cr^{3+} больше, чем Cr^{2+}.

Жесткий отжиг соответствует условиям, когда все уровни ниже вакансионных заполнены электронами. В этом случае дальнейшее выделение кислорода из кристалла приводит к образованию центров окраски, связанных с вакансиями кислорода. Это могут быть либо центры типа F - центров, либо, что более вероятно, комплексы Nb^{4+} - вакансия кислорода, образовавшиеся в результате восстановления ионов Nb^{5+} в соседних с кислородными вакансиями узлах. Эти центры ответственны за поглощение в кристаллах, отожженных при $T \geqslant 1100$ K. Тот факт, что заполнение уровней V_0 (т.е. восстановление Nb^{5+} до Nb^{4+}) в кристаллах, содержащих хром, начинается задолго до полного восстановления Cr^{3+}, может быть обусловлен либо малой разницей глубин уровней Cr^{2+} и V_0, либо тем, что при мягком отжиге способны восстанавливаться до Cr^{2+} не все ионы Cr^{3+}, а лишь те, для которых локальное окружение обеспечивает большую глубину уровня

по сравнению с V_0.

Изменения спектров поглощения, вызываемые γ-облучением, в общем случае отличаются от изменений, вызываемых отжигом, поскольку при γ-облучении захват электронов на пустых уровнях A_I обусловлен захватом равного числа дырок на других, более глубоких уровнях A_2, т.е. обязательно участвуют одновременно два вида центров. Сходство воздействия вакуумного отжига и γ-облучения в неактивированном кристалле (рис.2а и 5а) вызвано, по-видимому, тем, что в исследованной области спектра поглощение центров A_2 мало меняется при их перезарядке. Повышение устойчивости кристаллов к радиационному окрашиванию при вакуумном отжиге происходит за счет того, что уровни A_I, заполняемые электронами во время отжига (положение уровня Ферми F на рис. 1С), уже не могут захватывать электроны при γ-облучении. По той же причине уменьшается запасание светосуммы, причем исчезновение пика ТВ 390 К можно истолковать как указание на электронный механизм рекомбинации для этого пика (и тем более для пика ТВ 130 К).

Примесь хрома содержится в КНГГ в основном в трехвалентном состоянии, и может также существовать в четырех- и двухвалентном состояниях. Предполагая, что до γ-облучения исходные кристаллы КНГГ - Cr , КНГГ - Cr ,Nd содержали часть хрома в четырехвалентном состоянии, можно объяснить наводимое γ-облучением поглощение (совпадающее с полосами поглощения Cr^{3+}) захватом электронов ионами Cr^{4+} с одновременным захватом дырок на каких-то центрах, не проявляющихся в спектрах поглощения.

Изменения спектров поглощения и кривых термовысвечивания при отжиге на воздухе связаны с тем, что этот отжиг оказывает воздействие, противоположное вакуумному отжигу, т.е. приводит к поглощению кислорода кристаллом, сопровождающемуся уничтожением анионных вакансий и опустошением уровней дефектов.

Список литературы

1. Жариков Е.В., Ильичев Н.Н., Лаптев В.В. и др.// Квантовая электроника. 1983. Т.10, № 1. С.140-144.
2. Прохоров А.М. //Успехи физических наук. 1986. Т.148, № 1. С. 7-33.
3. Каминский А.А., Белоконева Е.Л., Буташин А.В. и др.// Изв. АН СССР. Неогранические материалы. 1986. Т.22, № 7.

С.1061-1071.
4. Воронько Ю.К., Гессен С.Б., Еськов Н.А. и др. М., 1987. (Препринт/Ин-т общей физики АН СССР: 148).
5. Ашуров М.Х., Насыров И.Н., Осико В.В. и др.// Докл. АН СССР. 1986. Т.289, №2. С.344-347.

Рукопись поступила в издательский отдел 22.06.88.

Отпечатано на ротапринте ИЯФ АН УзССР
702132 п.Улугбек, Куйбышевского р -на, г.Ташкента
Издательский отдел ИЯФ АН УзССР
Заказ № 136 Тираж 275 Уч.-изд.л. 0,9
Редактор Д.Г.Галяутдинова
Подписано в печать 20.07.88 Р 04100
Цена 11 коп.