

Я.А. Жидачевський, А.О. Матковський, Д.Ю. Сугак, Д.І. Савицький
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 Центр “Кристал”

ЦЕНТРИ ЗАБАРВЛЕННЯ В КРИСТАЛАХ $YAIO_3$

© Жидачевський Я.А., Матковський А.О., Сугак Д.Ю., Савицький Д.І., 2004

Ya.A. Zhdachevskii, A.O. Matkovskii, D.Yu. Sugak, D.I. Savytskii

COLOR CENTERS IN $YAIO_3$ CRYSTALS

© Zhdachevskii Ya.A., Matkovskii A.O., Sugak D.Yu., Savytskii D.I., 2004

Наведені результати комплексного дослідження центрів забарвлення в кристалах ітрій-алюмінієвого перовськіту ($YAIO_3$), яке містить встановлення взаємозв'язку ростового забарвлення кристалів з технологічними умовами їх одержання, дослідження радіаційно- і термоіндукованих змін оптичних властивостей як номінально чистих, так і легованих кристалів $YAIO_3$, з метою розуміння природи ростового та індукованого забарвлення цих кристалів.

The paper presents results of the complex study of color centers in yttrium-aluminum perovskite ($YAIO_3$) crystals. The study includes an establishing of correlation between growth coloration of the crystals and technological parameters of crystal growth. It includes also investigation of changes of optical properties stimulated by radiation and temperature in pure and doped $YAIO_3$ crystals with the purpose to understand nature of the growth and induced coloration of the crystals.

Вступ

Монокристали ортоалюмінату ітрію, або, як їх ще називають ітрій-алюмінієвого перовськіту (ІАП), активовані іонами рідкісноземельних елементів, особливо під час використання накачування напівпровідниковими лазерами, є перспективними активними середовищами сучасних твердотільних лазерів. Так, активні середовища на основі ІАП- Nd^{3+} , що генерують в області 1.079 мкм, становлять інтерес для застосування в тих сферах, де вони можуть замінити інші неодимові активні середовища (зокрема ітрій-алюмінієвий гранат з неодимом (ІАГ- Nd)), а також в тих випадках, коли потрібне поляризоване випромінювання чи одномодовий режим генерації [1]. Завдяки тому, що ефективність лазерної генерації кристала ІАП- Nd в області 1.3 мкм є більшою порівняно з іншими неодимовими лазерними кристалами [2], кристал ІАП- Nd є перспективним для створення на його основі лазерів, що генерують в цій області.

Можливість одержання стимульованого випромінювання в області 1.5–3 мкм на основі кристалів ІАП, активованих іонами Er^{3+} , Ho^{3+} та Tm^{3+} , створює великі можливості їх використання в медицині та для досліджень атмосфери. Особливо перспективним і таким, що заслуговує на увагу є кристал ІАП- Tm^{3+} , що генерує в околі 2 мкм, оскільки поперечний переріз лазерного переходу на цій довжині хвилі в кристалі ІАП є одним з найбільших порівняно з іншими кристалічними матрицями [3].

Суттєвим недоліком кристалів ІАП, що стримує їх використання як матриці активних елементів твердотільних лазерів, є їх схильність до утворення центрів забарвлення (ЦЗ), як під час вирощування кристалів, так і під впливом зовнішніх факторів, таких як іонізуюче випромінювання, зокрема УФ частина спектра випромінювання ламп накачування [4–10]. Незважаючи на те, що центрам забарвлення в кристалах ІАП присвячена значна кількість робіт [4–10], питання природи ростового та індукованого забарвлення кристалів ІАП залишається невирішеним.

Наявність центрів забарвлення в кристалах ІАП-Nd³⁺ має негативний вплив на ефективність генерації лазерів на їх основі. Стабільні ЦЗ, що характеризуються широкою смугою поглинання у видимій та УФ області, є причиною пасивних втрат в активному елементі лазера за рахунок поглинання світла накачування і, як наслідок, зменшення ефективності оптичного накачування активатора [6]. Короткоживучі ЦЗ, що поглинають в області лазерного переходу ІАП-Nd³⁺ ($\lambda=1.079$ мкм), є причиною генераційних втрат в активному елементі [4, 6]. У той же час було показано [11], що наявність стабільних ЦЗ в кристалі ІАП-Er³⁺ підвищує ефективність люмінесценції іонів Er³⁺ в інфрачервоній області спектра за рахунок передачі енергії накачування від центрів забарвлення до іонів-активаторів.

Зважаючи на те, що ЦЗ суттєво впливають на ефективність лазерної генерації, дослідження механізмів виникнення та природи ЦЗ в кристалах ІАП має суттєве значення для пошуків шляхів покращання оптичної якості кристалів.

У роботі подані результати комплексного дослідження ЦЗ в кристалах ІАП, яке включає в себе встановлення взаємозв'язку ростового забарвлення кристалів ІАП з технологічними умовами одержання кристалів, дослідження радіаційно- і термоіндукованих змін оптичних властивостей як номінально чистих, так і легованих кристалів ІАП, а також аналіз наявних літературних даних по центрах забарвлення в кристалах ІАП.

Методика експериментів

Монокристали ІАП, леговані іонами Nd³⁺ або Tm³⁺ були вирощені в НВП “Карат” (м. Львів) методом Чохральського на установці GALAXIE (Франція) з автоматичним контролем діаметра кристала ваговим методом і радіочастотним індукційним нагріванням. Для вирощування кристалів використовували іридієві тиглі. Кристали вирощувались в потоці аргону або азоту. Всі кристали вирощувались в напрямку [010] (напрямок *b* в установці *Pbnm*). Особливості технології вирощування кристалів ІАП-Nd та ІАП-Tm подані в [12].

Нами досліджувались також кристали номінально чистого ІАП, ІАП-Tm та ІАП-Nd вирощені в Боннському Університеті (Німеччина) методом Чохральського за технологією, описаною в роботі [13], а також кристали ІАП, ІАП-Er (Y_{0.5}Er_{0.5}AlO₃), ІАП-No, одержані в Інституті Технології Матеріалів Електроніки (м. Варшава, Польща), умови вирощування яких описані в [14]. Монокристали ІАП, леговані марганцем, а також кристали додатково леговані церієм та кальцієм, були вирощені в Державному Університеті міста Норфолк (США) [15].

Визначення вмісту основних компонент кристалів ІАП та контрольованої домішки здійснювалось методом рентгенівського мікрозондового аналізу за допомогою рентгенівського мікроаналізатора DS-130С фірми “Akashi”. Визначення вмісту неконтрольованих домішок у досліджуваних кристалах здійснювалось спектральним методом з використанням спектрографа ІСП-30.

Для аналізу зміни поглинання кристалів під дією тієї чи іншої обробки використовувались спектри додаткового поглинання (ДП) $\Delta\alpha$, які визначались як різниця між спектром оптичного поглинання після та до відповідної обробки.

Результати та їх обговорення

Центри забарвлення в кристалі ІАП можна розділити на три групи:

- Ростові ЦЗ, які утворюються під час вирощування кристала або під дією високотемпературних відпалів на повітрі чи в атмосфері кисню (при $T \geq 1300$ К).
- Індуковані стабільні при кімнатній температурі ЦЗ, які утворюються під дією іонізуючого випромінювання, і можуть бути зруйновані при порівняно невисоких температурах.
- Індуковані короткоживучі ЦЗ, які на відміну від стабільних ЦЗ мають при кімнатній температурі час життя, менший від однієї секунди.

Ростові ЦЗ в кристалах YAlO₃

Спектри оптичного поглинання свіжовирощених кристалів ІАП, а також кристалів ІАП, легованих іонами рідкісноземельних елементів, в УФ та видимій області спектра зображені на

рис. 1. З рисунка видно, що в спектрах цих кристалів крім смуг поглинання, пов'язаних з внутрішньоцентровими переходами в іонах рідкісноземельних елементів (РЗЕ), спостерігаються широкі смуги, зумовлені поглинанням ростових дефектів. Так, у видимій області спостерігається широка складна смуга поглинання в області $33000\text{--}18000\text{ см}^{-1}$, яка є причиною червоно-коричневого забарвлення свіжовирощених кристалів, та смуги в УФ області з максимумами в околі 36000 см^{-1} , 41000 см^{-1} та 48000 см^{-1} .

Типи дефектів, на основі яких утворюються ростові ЦЗ, визначаються, насамперед, технологічними факторами, серед яких основними можуть бути: співвідношення основних компонент шихти; наявність неконтрольованих домішок у шихті; атмосфера вирощування.

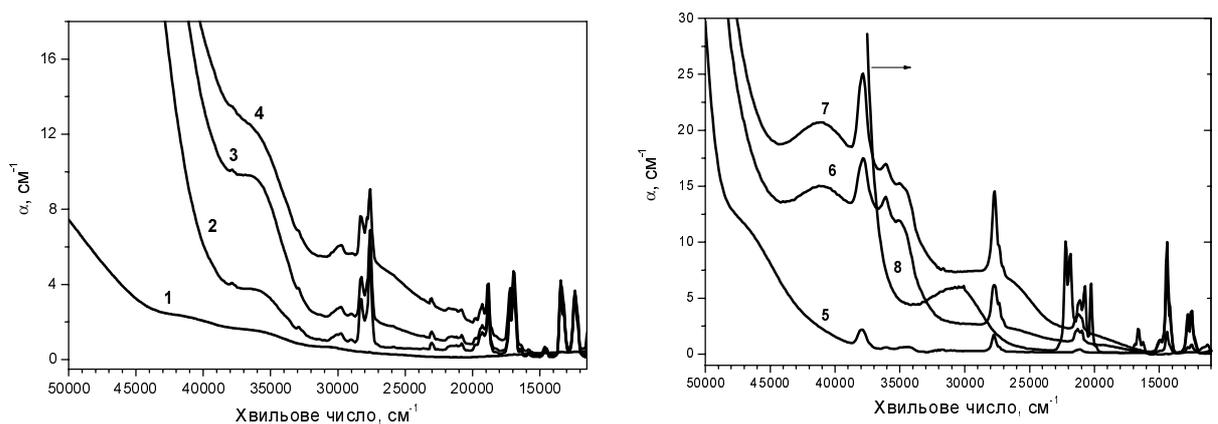


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання свіжовирощених кристалів ІАП (1), ІАП-Nd (2-4), ІАП-Tm (5-7), ІАП-Ca,Pr (8)

Результати визначення хімічного складу досліджуваних кристалів ІАП-Nd та ІАП-Tm методом рентгенівського мікронзондового аналізу, а також вимірювання оптичного поглинання свіжовирощених кристалів вказують на взаємозв'язок між складом кристала та інтенсивністю його ростового забарвлення в УФ та видимій областях спектра. Чим більше відхилення складу кристала від стехіометричного в бік збагачення ітрієм ($R=Y_2O_3/Al_2O_3 > 1$), тим інтенсивніше забарвлення спостерігається у свіжовирощених кристалах, що узгоджується також із даними роботи [16]. Причому в досліджуваних нами кристалах спостерігалось також збільшення величини R (і, як наслідок, ростового забарвлення) в межах одного кристала – від його верхньої до нижньої частини, що пояснюється випаровуванням частини Al_2O_3 під час вирощування.

З іншого боку, згідно з результатами роботи [17], використання шихти з незначним надлишком Y_2O_3 є необхідною умовою для одержання структурно досконалих кристалів ІАП, що не мають двійників та помутнінь. Використання шихти стехіометричного складу або з надлишком Al_2O_3 призводить до появи помутнінь, і, в окремих випадках, навіть до появи двійників у кристалі.

З метою встановлення спектральних областей поглинання ЦЗ, що зумовлені відхиленням складу кристала від стехіометричного, нами проводилось порівняння оптичного поглинання кристалів ІАП, відпалених на повітрі з присипкою порошком Y_2O_3 чи Al_2O_3 , а також без присипки (див. рис. 2).

Вважаючи, що внаслідок високотемпературного відпалу кристалів ІАП з присипкою Y_2O_3 відбувається зміна стехіометрії кристала в бік збільшення величини R , а в результаті відпалу з присипкою Al_2O_3 – в бік зменшення R , поглинання в областях $42000\text{--}32000\text{ см}^{-1}$ та $26000\text{--}12000\text{ см}^{-1}$, яке присутнє також у спектрах свіжовирощених кристалів, слід пов'язувати із центрами забарвлення, які виникають внаслідок збільшення співвідношення Y/Al в кристалі.

Крім виникнення ЦЗ, пов'язаних з відхиленням складу кристала від стехіометричного, забарвлення свіжовирощених кристалів ІАП може бути спричинене входженням в них під час вирощування неконтрольованих домішок іонів металів насамперед іонів групи заліза, про що йшлося в роботах [18–20].

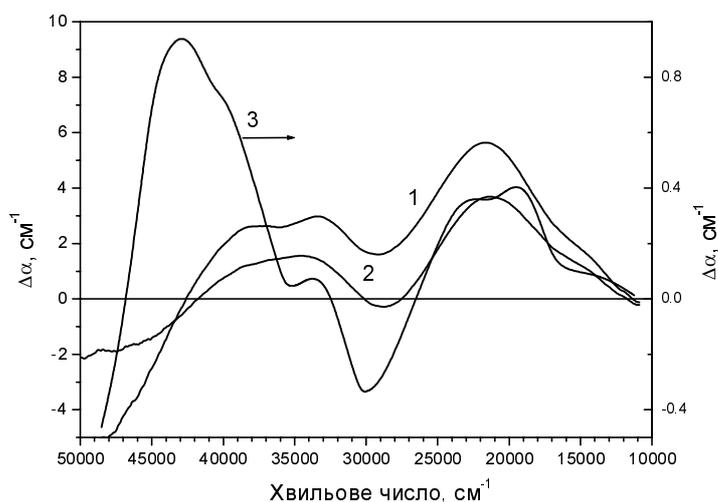


Рис. 2. Різницеві спектри між оптичним поглинанням кристала ІАП-Nd після відпалу на повітрі (1300 К; 2 год) з присипкою Y_2O_3 та аналогічного відпалу без присипки (1); після відпалу з присипкою Y_2O_3 та відпалу з присипкою Al_2O_3 (2). Різницевий спектр поглинання між темною і світлою областями свіжовирощеного кристала ІАП-Nd (3)

Проведений емісійний спектральний аналіз показав, що в усіх досліджуваних кристалах ІАП присутні у порівняно великій концентрації (10^{-3} – 10^{-2} ваг.%) домішки Mg, Ca, Si та Fe, а також сліди домішкових іонів Mn, Ga, Ni, Cr, Ir при концентраціях менших на один-два порядки. Присутність іонів Fe та Cr в досліджуваних кристалах була також підтверджена методом ЕПР.

Іони заліза є основною технологічною домішкою, якої практично не можна позбутись і яка може впливати на оптичне забарвлення кристалів ІАП. Джерелом іонів заліза можуть бути як вихідні матеріали Y_2O_3 та Al_2O_3 , так і технологічне оснащення.

У кристалах ІАП, в яких іони заліза присутні як неконтрольованої домішки, поглинання спричинене іонами заліза пов'язують передусім з процесами переносу заряду та фотоіонізації за участю іонів заліза в різних зарядових станах.

Наші результати вказують на те, що присутність неконтрольованих домішкових іонів групи заліза, а також неізовалентних іонів з стабільною валентністю (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+}) лише частково впливає на ростове забарвлення досліджуваних кристалів ІАП.

У роботі [21] висловлюється припущення, що однією з причин ростового забарвлення кристалів ІАП, вирощених в атмосфері, що містить аргон, є входження в структуру кристала іонів Ar^+ . Причому інтенсивність червоно-коричневого забарвлення кристалів пропорційна вмісту аргону в ростовій атмосфері.

Для досліджуваних нами кристалів ІАП вплив ростової атмосфери (Ar , N_2) на інтенсивність забарвлення свіжовирощених кристалів є непомітним.

Нестабільність температурних режимів під час вирощування кристалів ІАП проявляється як у морфології булі кристала, так і в ростовому забарвленні кристала. Як свідчать наші результати, неконтрольоване переохолодження розплаву в певні моменти ростового процесу, що проявляється у збільшенні діаметра та інтенсивності забарвлення кристала, може бути спричинене сегрегацією неконтрольованої домішки (зокрема, заліза або кальцію) або коливанням співвідношення Y_2O_3/Al_2O_3 .

Стабільні ЦЗ в кристалах $YAIO_3$

Перевести дефектну підсистему свіжовирощеного кристала ІАП в інший метастабільний стан можна зовнішніми впливами (іонізуюче випромінювання, температурна обробка). Тому з метою з'ясування природи ростового, а також індукованого поглинання кристалів були проведені дослідження процесів, які існують у кристалі під дією термічних обробок в різних атмосферах та опромінення (УФ світло, γ -кванти, електрони, нейтрони).

Відпал свіжовирощених кристалів ІАП в окислювальній атмосфері, зокрема на повітрі, призводить до появи складної смуги додаткового поглинання в УФ та видимій областях, в спектрі якого можна виділити смуги з максимумами в околі 43000, 39000, 33000, 27000 та 20000 см^{-1} (рис.3). Подібні результати були отримані в роботах [18, 22]. ЦЗ, утворені під дією окислювального відпалу, є стійкими до дії світла і можуть бути зруйновані внаслідок відновлювального відпалу при співвимірній температурі.

За даними [22] забарвлення кристалів ІАП внаслідок окислювального відпалу починається з поверхні при температурі ~ 700 К, а потім із збільшенням температури або часу відпалу проникає вглиб кристала. Інтенсивність забарвлення досягає насичення при ~ 1200 К.

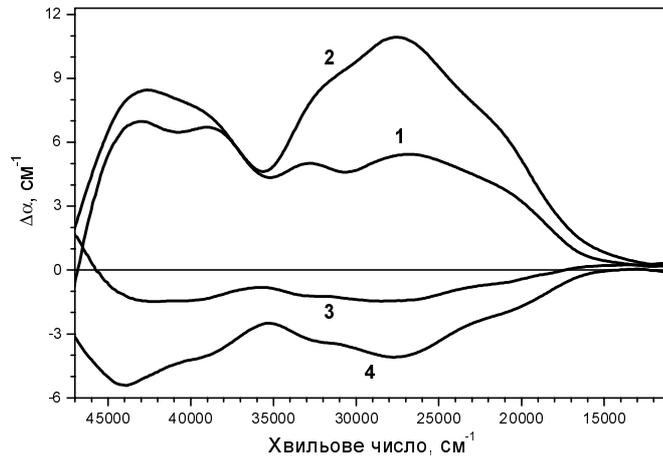


Рис. 3. Спектри додаткового поглинання кристалів ІАП-Nd після відпалу ($T=1300$ К) на повітрі (1, 2), та у водні (3, 4)

Дія відпалу у вакуумі або атмосфері водню на оптичне поглинання свіжовирощених кристалів ІАП має протилежний характер – під дією такого відпалу відбувається прояснення кристала в області 50000–15000 см^{-1} (рис.3, криві 3, 4). Зміна ростового забарвлення кристалів ІАП під дією відпалів в окислювальній та відновлювальній атмосфері є зворотною, тобто, відпалом у відновлювальній атмосфері попередньо “окисленого” кристала можна досягнути його стану до окислювального відпалу і навпаки.

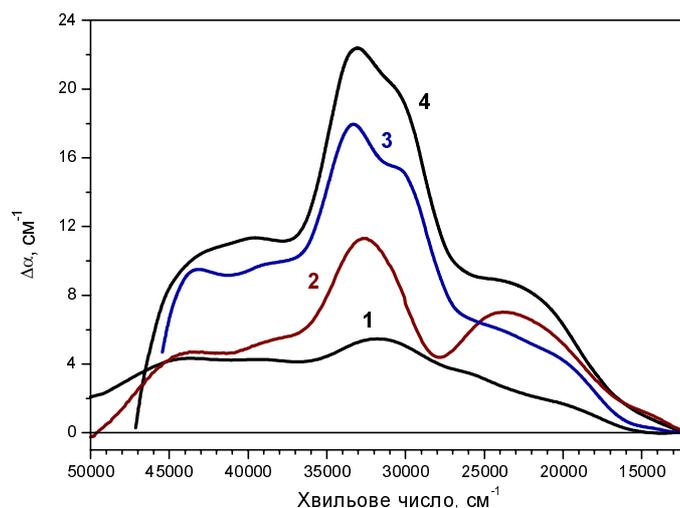


Рис. 4. Спектри ДП після γ -опромінення ($D=10^6$ Гр) кристалів ІАП (1); ІАП-Но (2); ІАП-Nd (3, 4)

Опромінення кристалів ІАП γ -квантами ($E=1,25$ MeV) чи електронами ($E=3,5$ MeV) до поглинутих доз 10^7 Гр призводить до виникнення ДП в області 48000-15000 см^{-1} , структура якого є

подібною до відповідного спектра ДП після окислювального відпалу (див. рис.4). У спектрі ДП можна виділити смуги поглинання з максимумами при 43000, 39000, 33000, 30000, 24000 та 20000 см^{-1} . При цьому γ -кванти та електрони близьких енергій і доз індукують практично однакове за структурою та величиною ДП.

Дія γ -квантів з енергією $E=1.25$ MeV та електронів з $E=3.5$ MeV на оксидні кристали зводиться в основному до процесів іонізації, а виникаючі ЦЗ пов'язані з радіаційним перезарядженням існуючих у кристалі точкових дефектів [23]. Згідно з експериментальними даними для кристала ІАП [8, 14], насичення величини ДП досягається при дозі γ -опромінення $\sim 10^4$ Гр.

Як було показано в роботі [10], після опромінення активних елементів ІАП-Nd γ -квантами при $D=10^2$ Гр ефективність генерації у вільному режимі зменшується в чотири рази, а при $D>10^4$ Гр генерація не спостерігається взагалі.

Опромінення кристалів швидкими нейтронами при флюенсах $\Phi=10^{14}-10^{17}$ см^{-2} призводить до виникнення аналогічного ДП. Це свідчить про ідентичну природу ЦЗ, які виникають у кристалах при вказаних дозах (флюенсах) опромінення різними видами радіації, і які пов'язані з радіаційним перезарядженням точкових дефектів наявних у кристалах. При високих флюенсах нейтронного опромінення ($\Phi>10^{17}$ см^{-2}) інтенсивність ДП різко зростає (рис.5) і спостерігається уширення в області короткохвильового краю поглинання, що пов'язане із збільшенням концентрації радіаційних дефектів зміщення. Як показують теоретичні розрахунки [24], концентрація радіаційних дефектів зміщення при $\Phi=10^{18}$ см^{-2} досягає $2 \cdot 10^{19}$ см^{-3} , тоді як при $\Phi=10^{14}$ см^{-2} є достатньо малою ($\sim 10^{15}$ см^{-3}). Насичення при $\Phi \sim 5 \cdot 10^{18}$ см^{-2} пояснюється процесами анігіляції компонент пар Френкеля.

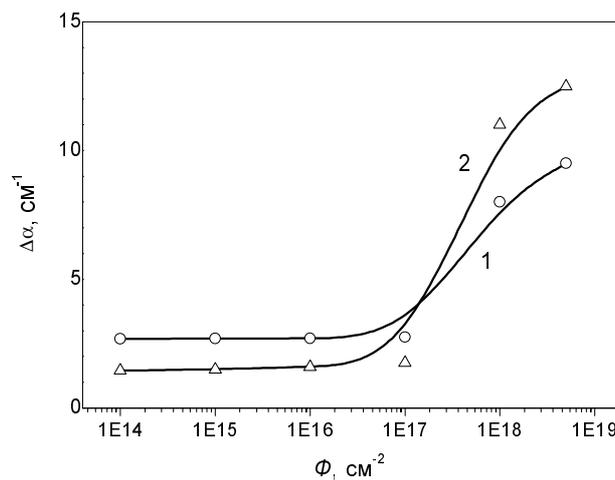


Рис. 5. Дозові залежності ДП на довжині хвилі 435 нм (23000 см^{-1}) для кристалів ІАП-Nd (1) та ІАП-Er ($Y_{0.5}Er_{0.5}AlO_3$) (2) після опромінення швидкими нейтронами

Подібність спектрів ДП після окислювального відпалу та іонізуючого опромінення вказує на те, що ЦЗ, які виникають у кристалі, мають близьку природу і зумовлені перезарядженням генетичних (ростових) дефектів кристала, які виконують функцію пасток електронів та дірок. Проте механізм компенсації заряджених пасток в обох випадках є різний. Те, що ЦЗ, наведені γ -опроміненням руйнуються під дією світла або невисокої температури, а ЦЗ, утворені внаслідок окислювального відпалу, можуть бути зруйновані лише відновлювальним відпалом при співвимірній температурі, показує, що іонізовані під дією опромінення різні дефектні центри знаходяться в метастабільному зарядовому стані, компенсуючи один одного, тоді як внаслідок окислювального відпалу компенсація заряджених центрів здійснюється за рахунок дифузії кристалоутворюючих атомів. Те, що при кисневому відпалі забарвлення кристала з'являється спочатку на поверхні, а потім проникає вглиб кристала [22], підтверджує дифузійний характер цього процесу.

Проведені дослідження залежності величини ДП, індукованого γ -опроміненням, від температури пострадіаційного відпалу показують, що інтенсивне руйнування ДП відбувається при

температурах 300–400 К та 550–650 К (рис.6). При цьому температурні кінетики руйнування ДП в областях 48000–36000 cm^{-1} та 27000–16000 cm^{-1} є подібними, тоді як кінетика руйнування ДП в області 36000–27000 cm^{-1} відрізняється від попередніх двох і, починаючи з 380 К має чітко виражений антисиметричний характер, що вказує на взаємодію (обмін зарядами) між дефектними центрами, що поглинають у цих спектральних областях.

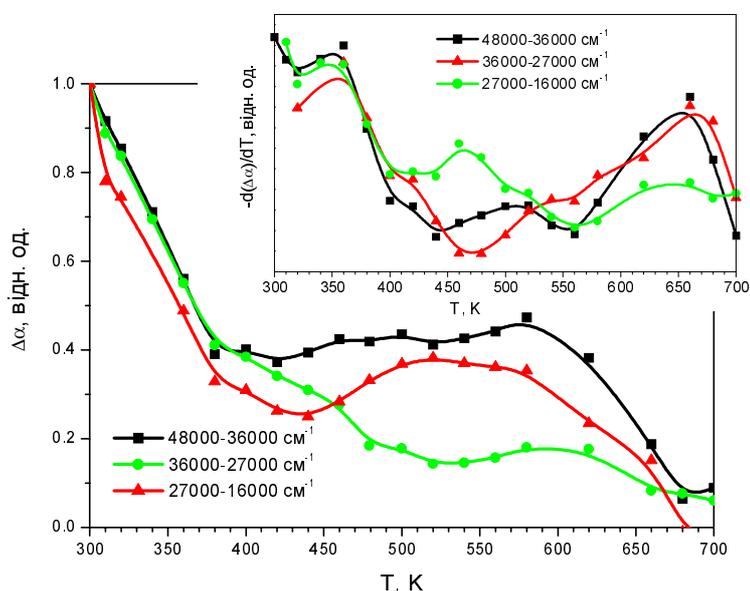


Рис. 6. Температурна кінетика руйнування ДП індукованого γ -опроміненням ($D=10^6$ Гр) в кристалі ІАП-Nd

Внаслідок опромінення кристалів ІАП світлом Ar^+ -лазера з довжиною хвилі 351 нм (28500 cm^{-1}) поряд з появою ДП в областях 48000–36000 cm^{-1} та 27000–16000 cm^{-1} спостерігається просвітлення кристалів в околі 30000 cm^{-1} (див. рис.7). Такий характер спектра вказує на те, що довжина хвилі лазерного випромінювання попадає у смугу поглинання одного з ЦЗ і спричиняє селективне руйнування принаймні частини цих ЦЗ, що проявляється в просвітленні кристала в околі 30000 cm^{-1} . Звільнені при цьому носії заряду захоплюються іншими центрами, які відповідальні за спостережуване ДП. Причому одна з смуг ДП може бути пов'язана з поглинанням іонізованого центра, який до засвічення поглинав в околі 30000 cm^{-1} . Порівнюючи спектр ДП після опромінення Ar^+ -лазером (рис.7, крива 1) із спектром фотоіндукованої зміни інтенсивності сигналу ЕПР домішкових іонів Fe^{3+} (рис.7, крива 3), яскраво видно їх антисиметричний характер.

Як показують наші дослідження фотопровідності, опромінення кристала ІАП-Nd γ -квантами призводить до збільшення ФП майже на порядок, а відпал на повітрі – на два порядки. Відпал в атмосфері водню дещо зменшує ФП. Різницевий спектр ФП кристала після відпалу на повітрі щодо свіжовирощеного кристала показує, що приріст фотоструму відбувається в спектральній області <38000 cm^{-1} , при цьому основний приріст спостерігається в околі 20000 cm^{-1} . Такий значний спектральний діапазон зміни ФП вказує на те, що вклад в неї вносить іонізація декількох типів дефектних центрів, що поглинають у широкій спектральній області.

На основі поданих результатів, а також аналізу літературних даних можна стверджувати, що просвітлення в околі 30000 cm^{-1} , спричинене лазерним засвіченням, принаймні частково пов'язане з фотоіонізацією іонів Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$). Аналогічний висновок був зроблений авторами роботи [25] внаслідок порівняння поведінки ліній ЕПР іонів Fe^{3+} під дією засвічення УФ світлом та компонент спектра фотоіндукованого поглинання в кристалах ІАГ-Fe. Внаслідок фотоіонізації іонів Fe^{2+} збільшується концентрація іонів Fe^{3+} , що проявляється у зростанні поглинання в області 48000–36000 cm^{-1} , яке пов'язується з процесами переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Електрони, звільнені під час іонізації іонів Fe^{2+} захоплюються кисневими вакансіями, внаслідок чого утворюються F-центри. Фотоіонізації F-центрів відповідають смуги поглинання в області 27000–16000 cm^{-1} . На користь

того, що смуги поглинання в околі 24000 та 20000 cm^{-1} в досліджуваних кристалах ІАП відповідають смугам фотоіонізації F-центрів, свідчать також результати дослідження зміни інтенсивності сигналу ЕПР іонів Fe^{3+} під дією світла (див. рис.7, крива 3). Зокрема, при засвіченні кристала в смуги 24000 та 20000 cm^{-1} відбувається зменшення концентрації іонів Fe^{3+} , що свідчить про те, що під час фотоіонізації F-центрів частина електронів захоплюється іонами Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). На користь обміну зарядами між іонами заліза та F-центрами свідчить також температурна кінетика руйнування ДП, індукованого γ -опроміненням в досліджуваних кристалах ІАП (рис. 6).

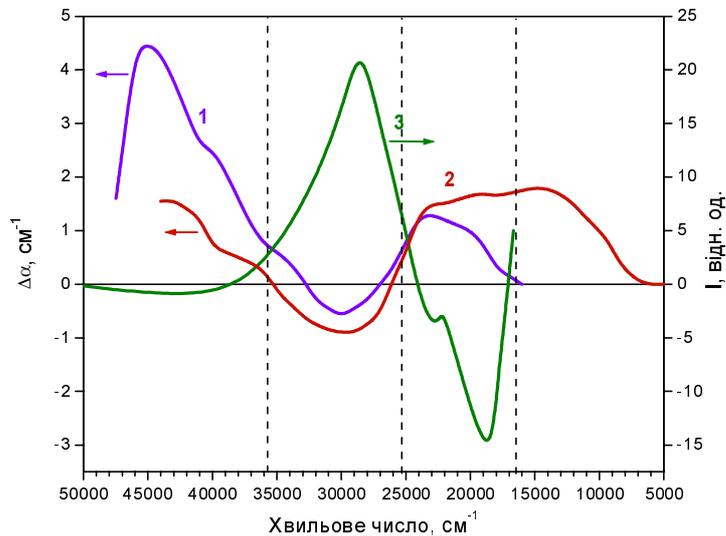


Рис. 7. Спектр ДП після опромінення кристала ІАП-Nd світлом Ar^+ -лазера (28500 cm^{-1}) при $T=300 \text{ K}$ (1) при $T=77 \text{ K}$ (2); крива 3 – спектральна залежність зміни інтенсивності сигналу ЕПР іонів Fe^{3+} в кристалі ІАП-Nd [19]

Внаслідок засвічення кристалів ІАП в область 36000–27000 cm^{-1} , внаслідок якої відбувається фотоіонізація іонів Fe^{2+} , спостерігається рекомбінаційна люмінесценція в області 26000–17000 cm^{-1} . Ця люмінесценція пов'язується нами з електронними центрами F-типу.

Під дією іонізуючого випромінювання (γ -кванти, електрони) в досліджуваних кристалах ІАП, як було показано вище, спостерігається зростання поглинання в усій області 48000–16000 cm^{-1} . Поряд з зростанням поглинання в області 48000–36000 cm^{-1} , спричиненого збільшенням концентрації іонів Fe^{3+} внаслідок іонізації Fe^{2+} , та поглинання в області 27000–16000 cm^{-1} , спричиненого збільшенням концентрації F-центрів, спостерігається зростання поглинання в області 36000–27000 cm^{-1} , яке ми пов'язуємо з дірковими центрами O^- розміщеними поряд з домішковими двовалентними іонами металу. Причому збільшення поглинання в області 36000–27000 cm^{-1} за рахунок збільшення концентрації центрів O^- переважає над процесом зменшення поглинання в цій же області за рахунок зменшення концентрації іонів Fe^{2+} .

Збільшення концентрації стабільних діркових центрів O^- під час іонізуючого опромінення є додатковим джерелом вільних електронів у кристалі, які можуть бути захоплені кисневими вакансіями з утворенням F-центрів, що поглинають в області 27000–16000 cm^{-1} .

Отже, стабільне ДП, індуковане в кристалах ІАП дією зовнішніх впливів, в області 48000–16000 cm^{-1} можна умовно розділити на три області: 48000–36000 cm^{-1} , 36000–27000 cm^{-1} та 27000–16000 cm^{-1} . Смуги поглинання в області 48000–36000 cm^{-1} пов'язані з процесами переносу заряду за участю іонів заліза ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), які присутні в досліджуваних кристалах як неконтрольованої домішки. Поглинання в області 36000–27000 cm^{-1} пов'язується з фотоіонізацією іонів Fe^{2+} , а також з поглинанням діркових центрів O^- , які застабілізовані в кристалі двовалентними домішковими іонами (комплексні дефекти $[\text{Me}^{2+}\text{O}^-]$). Поглинання в області 27000–16000 cm^{-1} пов'язується з фотоіонізацією електронних F-центрів.

За результатами дослідження стабільних змін оптичного поглинання легованих кристалів ІАП під дією зовнішніх впливів (іонізуюче випромінювання, температурні відпали), досліджувані нами домішкові іони в кристалах ІАП можна розділити на чотири групи.

До першої групи зараховували домішкові іони рідкісноземельних елементів ізовалентні до структурних іонів, зокрема, іони Nd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} . Присутність даних іонів не змінює характеру індукованого поглинання порівняно з номінально чистим кристалом ІАП. Величина ДП не залежить від типу домішки, а визначається ростовими ЦЗ характерними для структури ІАП, які визначаються насамперед технологічними факторами.

До другої групи можна зарахувати домішкові іони перехідних металів із змінною валентністю, наприклад Fe , Cr та Mn , присутність яких як легуючої домішки принципово змінює структуру спектра ДП, які беручи участь у перезарядженні під дією зовнішніх факторів, відіграють значну роль у процесах забарвлення кристалів ІАП.

До третьої групи належать домішкові іони, що суттєво зменшують ДП індуковане зовнішніми впливами, зокрема, іони Ce . Так в досліджуваних кристалах ІАП- Ce практично повністю відсутнє ДП у видимій області спектра після γ -опромінення чи високотемпературного відпалу на повітрі.

До четвертої групи ми зараховували неізовалентні домішкові іони із стабільною валентністю, наприклад Ca^{2+} , введення яких у кристал ІАП суттєво змінює дефектну підсистему кристала шляхом утворення нових ростових центрів забарвлення або змінюючи валентний стан інших домішок, що необхідно для зарядової компенсації цих неізовалентних іонів. Як видно на рис. 1, в спектрі поглинання свіжовирощеного кристала ІАП- Ca , Pr присутня широка смуга поглинання з максимумом в околі 30000 cm^{-1} , яку ми зараховували до комплексних центрів $[\text{Me}^{2+}\text{O}^-]$.

Короткоживучі ЦЗ в кристалах YAlO_3

Крім стабільних ЦЗ, описаних вище, під дією імпульсів Ar^+ -лазера з $\lambda=351 \text{ nm}$ (28500 cm^{-1}) в спектрах поглинання досліджуваних нами кристалів ІАП проявляються також короткоживучі при кімнатній температурі центри забарвлення (КЦЗ). На рис.7 (крива 2) зображений спектр ДП, індукованого лазерним випромінюванням при низькій температурі ($T=77 \text{ K}$). Як видно з рисунка, спектр ДП в діапазоні $48000-16000 \text{ cm}^{-1}$ при $T=77 \text{ K}$ є аналогічним до відповідного спектра ДП при $T=300 \text{ K}$, тоді як в області $18000-8000 \text{ cm}^{-1}$ спостерігається складна смуга ДП, що відсутня при $T=300 \text{ K}$.

Спектр короткоживучих змін оптичного поглинання в області $25000-8000 \text{ cm}^{-1}$ індукований імпульсами Ar^+ -лазера при кімнатній температурі показано на рис. 8. Максимум поглинання КЦЗ лежить в околі 15000 cm^{-1} . Такий вигляд спектра є характерним для всіх досліджуваних нами кристалів ІАП та ІАП- Nd . Спектр короткоживучого ДП для різних кристалів відрізняється лише абсолютною величиною індукованих змін поглинання. Як було показано раніше [10], вклад в смугу поглинання в околі 15000 cm^{-1} в кристалах ІАП та ІАП- Nd вносять декілька центрів з різними часами життя при кімнатній температурі. На основі вимірювання часових кінетик руйнування короткоживучого ДП в околі 15000 cm^{-1} при різних температурах були побудовані залежності часу життя від температури, з яких були визначені енергії активації даних центрів (зокрема $E_T=0.11 \text{ eV}$, $E_T=0.75 \text{ eV}$). Центр з $E_T=0.11 \text{ eV}$ стає стабільним ($\tau > 10^2 \text{ s}$) при $T < 80 \text{ K}$. Причому в кристалі ІАП так був виявлений лише один центр з $E_T=0.75 \text{ eV}$, тоді як в кристалі ІАП- Nd – декілька центрів, домінуючими з яких є центри з $E_T=0.11 \text{ eV}$, $E_T=0.75 \text{ eV}$.

Як видно з рис.8, виникнення під дією випромінювання Ar^+ -лазера короткоживучого поглинання з максимумом в околі 15000 cm^{-1} супроводжується короткоживучим просвітленням кристала в області $>20000 \text{ cm}^{-1}$, що примикає до спектральної області дії Ar^+ -лазера. Часові кінетики руйнування поглинання в околі 15000 cm^{-1} та просвітлення в околі 22000 cm^{-1} мають ідентичний характер, що вказує на те, що зміни поглинання у вказаних областях відбуваються внаслідок одного процесу. Порівняння спектра короткоживучих змін поглинання при кімнатній температурі (рис.8) із спектром ДП, індукованого лазерним випромінюванням при 77 K (рис.7), вказує на те, що причиною виникнення КЦЗ є іонізація дефектів, що поглинають в області $36000-27000 \text{ cm}^{-1}$. Наявність смуги в околі 15000 cm^{-1} в спектрі ДП кристала при 77 K свідчить про те, що КЦЗ є стабільними при низьких температурах.

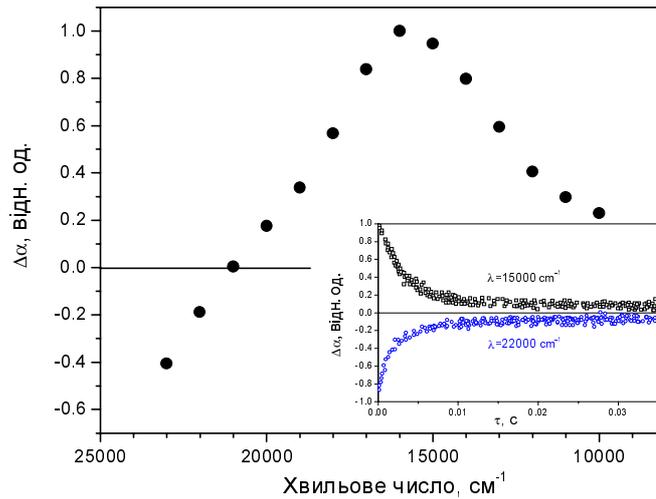


Рис. 8. Різницевий спектр короткоживучих змін поглинання кристалів ІАП індукованих імпульсами Ar^+ -лазера (28500 см^{-1}) при $T=300\text{ К}$. На вставці показані кінетики руйнування короткоживучих змін поглинання в околі 22000 та 15000 см^{-1} при $T=300\text{ К}$

Знаючи, що поглинання в області $>20000\text{ см}^{-1}$, де спостерігається короткоживуче просвітлення кристалів, пов'язане з фотоіонізацією F-центрів, можна стверджувати, що короткоживуче поглинання з максимумом в околі 15000 см^{-1} спричинене поглинанням F^+ -центрів. На користь існування короткоживучих F^+ -центрів свідчать результати дослідження ЕПР в кристалах ІАГ [25]. Не виключена також можливість того, що вклад в короткоживуче поглинання вносять автолокалізовані діркові центри O^- .

Заслужує на увагу той факт, що виникнення КЦЗ під дією лазерного випромінювання з $\lambda=351\text{ нм}$ (28500 см^{-1}) реєструється лише в тих кристалах ІАП, що початково (після вирощування) мали поглинання в області дії лазера. У кристалах з мінімальним поглинанням у вказаній області короткоживучі зміни оптичного поглинання під дією лазерного випромінювання не реєструвались, а величина ДП стабільних ЦЗ була також мінімальною.

Проведені дослідження термлюмінесцентних властивостей кристалів ІАП в діапазоні температур $10\text{--}320\text{ К}$ показують, що в усіх досліджуваних кристалах присутні точкові дефекти (центри захоплення), яким відповідають піки термостимульованого свічення (ТС) з максимумами при $175, 195, 205$ та 255 К . Визначені енергії термічної активації цих центрів захоплення (див. табл.) дозволяють пов'язати спостережувані піки ТС з короткоживучим при кімнатній температурі поглинанням в околі 15000 см^{-1} .

Енергія термічної активації мілких центрів захоплення в кристалах ІАП

Познач. піку ТС	$T_{\text{max}},\text{ К}$	$E_T, \text{ еВ}$
С	175	$0,48\pm 0,06$
D	195	$0,55\pm 0,03$
E	205	$0,68\pm 0,03$
F	255	$0,80\pm 0,05$

Висновки

Ростове забарвлення свіжовирощених кристалів ІАП зумовлене відхиленням складу кристала від стехіометричного (надлишком катіонів Y^{3+} по відношенню до Al^{3+}), а також наявністю неконтрольованих домішкових іонів групи заліза та неізовалентних іонів при концентраціях $10^{-3}\text{--}10^{-2}\text{ ваг.}\%$. Не виявлено суттєвого впливу компонент ростової атмосфери (Ar, N_2) на характер ростового забарвлення кристалів ІАП.

Під дією зовнішніх впливів (температурна обробка, опромінення УФ світлом, γ -квантами, електронами та нейтронами (при флюенсах нейтронного опромінення до 10^{17} см^{-2})) відбувається

перезарядження ростових дефектів, що присутні в кристалах ІАП. Ефективне утворення радіаційних дефектів зміщення (концентрація $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) відбувається при флюенсах нейтронного опромінення $> 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Область стабільного поглинання $48000\text{--}16000 \text{ см}^{-1}$, індукованого в кристалах ІАП зовнішніми впливами (іонізуюче випромінювання, температурна обробка), можна умовно розділити на три області: $48000\text{--}36000 \text{ см}^{-1}$, $36000\text{--}27000 \text{ см}^{-1}$ та $27000\text{--}16000 \text{ см}^{-1}$. Поглинання в області $48000\text{--}36000 \text{ см}^{-1}$ пов'язується з процесами переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Поглинання в області $36000\text{--}27000 \text{ см}^{-1}$ пов'язується з фотоіонізацією іонів Fe^{2+} , а також з поглинанням комплексних центрів $[\text{Me}^{2+}\text{O}^-]$. Поглинання в області $27000\text{--}16000 \text{ см}^{-1}$ пов'язується з фотоіонізацією електронних F-центрів.

Іонізація точкових дефектів, що поглинають в області $36000\text{--}27000 \text{ см}^{-1}$, є також причиною виникнення в кристалах ІАП короткоживучого при кімнатній температурі поглинання з максимумом в околі 15000 см^{-1} , інфрачервоний край якого покриває область лазерного переходу на 1.079 мкм в ІАП-Nd.

Робота виконана в межах проектів "Катіон" та М/11-2004 Міністерства освіти і науки України.

1. Kaminskii A.A. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Scheme*. Boca Raton, 1996.
2. Shen H.Y., Zhou Y.P., Zeng R.R., Yu G.F., Huang C.H., Zeng Z.D., Zhang W.J., Lin W.H., Ye Q.J. // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 70, No. 6. – P. 3373–3374.
3. Payne S.A., Chase L.L., Smith L.K., Kway W.L., Krupke W.F. // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1992. – Vol. 28, No. 11. – P. 2619–2630.
4. Аишуров М.Х., Насельский С.П., Рустамов И.Р., Смирнов В.А., Умысков А.Ф., Щербаков И.А. // *Квантовая электроника*. – 1990. – Т. 17, №11. – С. 1445–1448.
5. Карасева Л.Г., Константинов Н.Ю., Громов В.В., Калагин А.П., Новиков В.К., Николаев В.Н., Сорокин В.М. // *ЖПС*. – 1986. – Т. 45, №2. – С. 205–210.
6. Бедиллов М.Р., Эгамов У. // *Квантовая электроника*. – 1981. – Т. 8, №7. – С. 1603–1605.
7. Kvapil J., Perner B., Koselja M., Kvapil Jos. // *Czech. J. Phys. (B)* – 1990. – Vol. 40. – P. 99–108.
8. Рябов А.И., Пирогова Г.Н., Крицкая В.Е., Стельмах Н.С., Сорокин В.М., Ермаков Г.А., Аккерман В.А. // *Неорганические материалы*. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 178–181.
9. Стельмах Н.С., Рябов А.И., Пирогова Г.Н. // *Неорганические материалы*. – 1992. – Т. 28, № 2. – С. 400–404.
10. Matkovskii A., Durygin A., Suchocki A., Sugak D., Neuroth G., Wallrafen F., Grabovskii V., Solskii I. // *Opt. Mater.* – 1999. – Vol. 12. – P. 75–81.
11. Huber Th., Luthy W., Weber H.P. // *Optics Communic.* – 1998. – Vol. 147. – P. 117–120.
12. Savytskii D.I., Vasylechko L.O., Matkovskii A.O., Solskii I.M., Suchocki A., Sugak D.Yu., Wallrafen F. // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – Vol. 209. – P. 874–882.
13. Neuroth G., Wallrafen F. // *J. Cryst. Growth*. – 1999. – Vol. 198/199. – P. 435–439.
14. Сугак Д.Ю., Матковский А.О., Фрукач З., Дурьгин А.Н., Сухоцкий А., Лукасевич Т, Сольский И.М., Олийнык В.Я., Шахов А.П. // *Неорганические материалы*. – 1997. – Т. 33, № 6. – С. 744–751.
15. Loutts G.B., Warren M., Taylor L., Rakhimov R.R., Ries H.R., Miller G., Noginov M.A., Curley M., Noginova N., Kukhtarev N., Caulfield H.J., Venkateswarlu P. // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57, No. 7. – P. 3706–3709.
16. Kvapil J., Kvapil Jos., Perner B., Manek B., Blazek K., Hendrich Z. // *Cryst. Res. Technol.* – 1985. – Vol. 20, No. 4. – P. 473–478.
17. Li G., Guo X., Lu J., Shi Z., Wu J., Chen Y., Chen J. // *J. Cryst. Growth*. – 1992. – Vol. 118. – P. 371–376.
18. Kvapil Jos., Kvapil J., Kubelka J., Atrata R. // *Cryst. Res. Technol.* – 1983. – Vol. 18, No. 1. – P. 127–131.

19. Аккерман В.А., Булка Г.Р., Вайнштейн Д.И., Винокуров В.М., Винокурова В.В., Галеев А.А., Гармаш В.М., Ермаков Г.А., Маркелов А.А., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. // *Физика твердого тела*. – 1989. – Т. 31, № 10. – С. 214–221.
20. Бутаева Т.И., Ованесян К.Л., Петросян А.Г. // *Изв. АН Армянской ССР. Физика*. – 1988. – Т. 23, Вып. 3. – С. 155–160.
21. Kvapil J., Matek B., Perner B., Kvapil Jos., Becker R., Ringel G. // *Cryst. Res. Technol.* – 1988. – Vol. 23, No. 4. – P. 549–554.
22. Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах / Вахидов Ш.А., Ибрагимова Э.М., Каипов Б., Тавиунский Г.А., Юсупов А.А. – Ташкент.: Фан, 1977. – 152 с.
23. Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники / Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Убизский С.Б., Шпотюк О.И., Черный Е.А., Вакив Н.М., Мокрицкий В.А. – Львов.: Світ, 1994. – 212 с.
24. Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Mironova-Ulmane N., Skvortsova V., Suchocki A., Zhydachevskii Y.A., Potera P. // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2000. – Vol. 177. – P. 349–366.
25. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мизгачев С.А., Миронов С.П., Коржик М.В. // *Физика твердого тела*. – 1991. – Т. 33, № 2. – С. 588–596.