

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.95.405 : 539.12.04

© 1993

ПРИРОДА ПРИМЕСНЫХ И СОБСТВЕННЫХ ЦЕНТРОВ
ОКРАСКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА

В. И. Барышников, Т. А. Колесникова, Е. Ф. Мартынович

Монокристаллы лейкосапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с примесными и собственными дефектами (центры окраски — ЦО) широко применяются в лазерной технике. Информация о структуре ЦО, механизмах их оптического и радиационного преобразования имеет важное значение для создания эффективных лазерных сред с максимальной концентрацией рабочих центров и минимальными оптическими потерями. Работа посвящена исследованию природы ЦО и механизмов их преобразования. Эксперименты проводились на кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащих примеси Ti, V, Cr. Часть образцов была окрашена нейтронами (флюенс 10^{18} н/см²). Для возбуждения центров использовались наносекундная лампа (150—1200 нм, 0.5 Дж, 15 нс, 0.1—12.5 Гц) [1] и миниатюрный ускоритель электронов (250 кэВ, 0.05—2.0 кА/см², 1 нс, 0.1—12.5 Гц) [2].

Оптическое поглощение кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, окрашенных нейтронами в одинаковом режиме, существенно зависит от состава примесей (рис. 1, кривые 1—3). В исходных образцах были измерены спектры временных компонентов фотолуминесценции (ФЛ) для излучательных времен Ti, V, Cr. Сопоставление полученных результатов с данными примесного состава кристаллов (см. таблицу) указывает на то, что концентрация наведенных нейтронами ЦО, ответственных за поглощение в области 410 нм, взаимосвязана с содержанием примеси ванадия (рис. 1, кривые 1—9). Эти центры нельзя отнести к известным ЦО, поглощающим на 454 и 460 нм [3, 4], так как нет соответствия (рис. 2, кривые 1—7) величины оптического поглощения в полосе 450 нм с интенсивностями ФЛ ЦО с максимумами на 560 нм (12 нс, 300 К) и 980 нм (55 нс, 300 К). В этих же кристаллах уровень ЭПР сигнала ($g_{\perp} = 2.011$, $g_{\parallel} = 2.013$, максимум 3310 Гс, ширина линии 50 Гс) строго коррелирует с амплитудой поглощения на 450 нм.

Из сравнения полученных результатов с выводами работы [5], где для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по известным ЭПР характеристикам идентифицированы дырочные центры V-типа, следует, что V⁺ ЦО при 450 нм эффективно наводятся нейтронным облучением в образцах, содержащих примесь ванадия. По данным [6], ванадий входит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ как V³⁺ (поглощение при 575 нм, излучение на 920 нм, 4 мкс, 300 К) и как V⁴⁺ (поглощение при 410 нм, излучение на 650 нм). Примесь V³⁺ встраивается в катионные узлы Al₂O₃ изоэлектронно, а V⁴⁺ имеет избыточный положительный заряд по отношению к регулярной решетке. Поэтому в ходе роста кристалла неизбежна его компенсация другим дефектом. В результате ион V⁴⁺ и компенсирующий дефект образуют сложный центр, структуру которого необходимо выяснить.

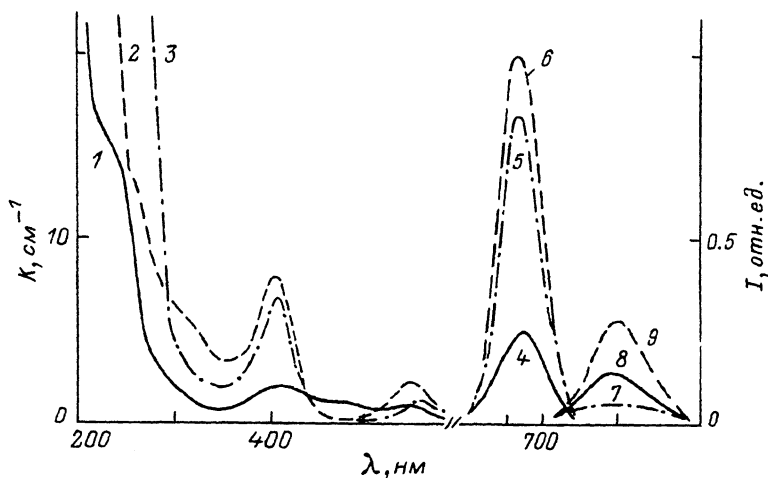


Рис. 1. Спектры поглощения нейтронно-окрашенных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1—3) и спектры временных компонентов фотолуминесценции исходных кристаллов для излучательных времен ионов V^{4+} (4—6) и V^{3+} (7—9).

4, 7 — фотолуминесценция V^{4+} и V^{3+} образца № 1; 5, 8 — образца № 2; 6, 9 — образца № 3. Номера спектров поглощения соответствуют номерам исследуемых кристаллов.

Образец $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: V$, облученный нейтронами, был подвергнут изохронному отжигу. При этом регистрировалась интенсивность ЭПР сигнала для V^+ ЦО и ФЛ V^{4+} центров (650 нм, 800 нс). Возбуждение последних производилось наносекундными оптическими импульсами в полосу поглощения 410 нм. Как видно из рис. 2 (кривые 8, 9), в ходе отжига концентрация сложных центров с примесью ванадия возрастает, достигая исходного уровня, а содержание V^+ ЦО антисимбатно снижается. Термообработанный образец приобретает начальные свойства, поскольку в ходе и после мощного электронного воздействия не выявляются радиационные дефекты: короткоживущие и стационарные спектры

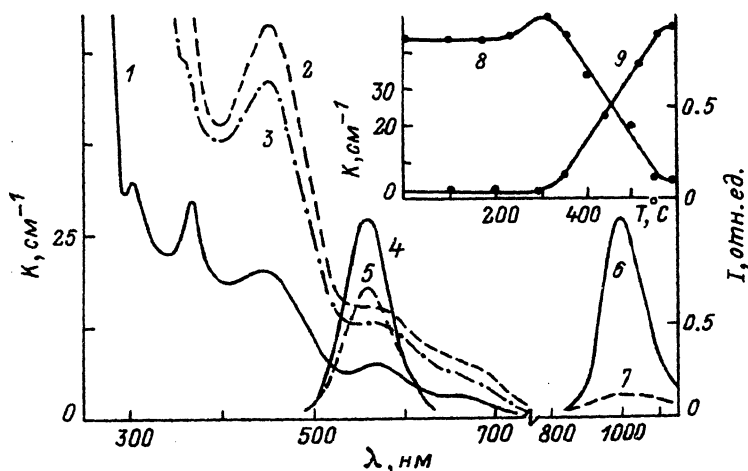


Рис. 2. Спектры поглощения нейтронно-окрашенных образцов (1—3). Спектры фотолуминесценции образцов № 1 (кривые 4, 6) и № 3 (кривые 5, 7) для излучения с максимумами 560 (4, 5) и 920 нм (6, 7). Изменение концентрации дырочных центров (кривая 8) и исследуемых с примесью ванадия (кривая 9) в ходе изохронного отжига.

Примесный состав исследуемых образцов лейкосапфира

Номер образца	Концентрация, вес. %						
	Ti ³⁺	V ³⁺	V ⁴⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Ni ³⁺	Co ³⁺
1	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$
2	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$
3	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$

поглощения и люминесценции не отличаются от исходных. В данных измерениях световой импульс подавался с задержкой $5-10^4$ нс по отношению к электронному пучку (метод описан в [7, 8]).

Известно, что нейтронное облучение кристаллов лейкосапфира вызывает смещение ионов Al^{3+} и O^{2-} в междоузлия [9]. Примесные ионы V^{3+} и V^{4+} в окрашенных нейтронами кристаллах также оказываются выбитыми из узлов регулярной решетки (рис. 1, кривые 1—3; рис. 2, кривые 8, 9). Проведенные эксперименты исключают участие в образовании компенсирующего дефекта V^+ -центров. Поэтому в образцах $\alpha-Al_2O_3$ компенсация заряда V^{4+} должна обеспечиваться междоузельными ионами O^- . В работе [10] установлено, что F и F^+ центры (кислородные вакансии, захватившие два и один электрон) есть следствие смещения O^{2-} в междоузлия. Низкая эффективность создания F и F^+ ЦО (полосы поглощения 206 нм и 260, 230 нм соответственно) в образцах, содержащих V^{4+} , дополнительно усиливает выдвинутое утверждение.

Таким образом, в исходных кристаллах $\alpha-Al_2O_3 : V$ за полосу поглощения при 410 нм и излучение на 650 нм (800 нс, 300 К) ответственны центры $V^{4+} O^-$.

Список литературы

- [1] Барышников В. И., Дорохов С. В., Колесникова Т. А. // Физика вакуумного ультрафиолетового излучения и его взаимодействия с веществом. Тез. докл. Томск, 1991. С. 220—221.
- [2] Барышников В. И., Мартынович Е. Ф. // Миниатюрный наносекундный мощный ускоритель электронов «Сэмитрон-1» для накачки квантовых систем. Информационный проспект ВДНХ СССР. Иркутск, 1982. С. 1.
- [3] Мартынович Е. Ф., Токарев А. Г. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 10. С. 2038—2039.
- [4] Барышников В. И., Мартынович Е. Ф. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1258—1260.
- [5] Барышников В. И., Колесникова Т. А., Мартынович Е. Ф., Щелина Л. И. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. № 4. С. 930—932.
- [6] Каминский А. А. // Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 270 с.
- [7] Барышников В. И., Колесникова Т. А. // Физика вакуумного ультрафиолетового излучения и его взаимодействия с веществом. Тез. докл. Томск, 1991. С. 49—50.
- [8] Барышников В. И., Колесникова Т. А., Соцердотова Г. В. // Тез. докл. Всесоюзной конференции по люминесценции. М., 1991. Т. 2. С. 112.
- [9] Pells G. P., Phillips D. C. // J. Nuclear Materials. 1979. V. 80. P. 207—214.
- [10] Evans B. D., Stapelbrock M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 12. P. 7089—7098.

Поступило в Редакцию
6 августа 1992 г.