

06.3;07

## Релаксация оптических возбуждений в кристаллах системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ с радиационными дефектами

© М.А. Муссаева, А.А. Гафаров, Э.М. Ибрагимова

Институт ядерной физики АН Узбекистана, п. Улугбек, Ташкент  
E-mail: muhtar@suninp.tashkent.su

Поступило в Редакцию 9 сентября 2002 г.

Исследованы временные характеристики фотолюминесценции (ФЛ) и послесвечения при импульсном УФ лазерном возбуждении (12 ns и 337 nm) кристаллов  $Y_2O_3-Al_2O_3$  чистых и с примесями, облученных гамма-квантами изотопного источника  $Co^{60}$  дозами от  $10^4$  до  $10^7$  Gy. Время релаксации лазерных кристаллов исследованной системы растет в последовательности понижения симметрии кристаллической решетки: гранат–ортоалюминат–рубин–окись иттрия. Обнаружено существенное укорочение длительности и интенсивности послесвечения при возбуждении ФЛ после гамма-облучения кристаллов за счет преобладающей рекомбинации близких электрон-дырочных пар. Показана высокая радиационная стойкость и быстрая кинетика релаксации лазерных кристаллов граната с неодимом.

**Введение.** Кристаллы системы  $Y_2O_3-Al_2O_3$  с примесями ионов переходных металлов и редкоземельных элементов давно и широко используются в качестве самых мощных лазерных элементов, сцинтилляторов и люминофоров. Длительная эксплуатация лазеров с накачкой УФ-излучением приводит к образованию дефектов структуры — центров окраски, связанных с некоторыми амбивалентными примесями переходных металлов, которые влияют на кинетику и квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) и ухудшают генерационные характеристики. В недавней работе [1] теоретически рассмотрена динамика изменений показателя преломления в Nd:YAG лазерном кристалле при возбуждении  $Nd^{3+}$ -ионов, которая связана с кинетикой релаксации электронных возбуждений, включающей образование нестабильных дефектов структуры. Однако недавно в результате спектроскопических исследований было показано [2], что кристаллы  $YAlO_3$  с амбивалентной примесью Mn, где при УФ-возбуждении образуются центры окраски [3], могут быть

также успешно использованы в системах оптической записи и хранения информации. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов, а также медленная компонента послесвечения сцинтилляторов и люминофоров являются главными факторами, ограничивающими их применение [4,5]. Таким образом, возникает необходимость исследования временных зависимостей фотолюминесценции и послесвечения облученных оптических кристаллов этой системы в дополнение к уже полученным ранее детальным спектроскопическим данным [3–9]. Так, наряду с люминесценцией  $\text{Nd}^{3+}$  в лазерном кристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  наблюдалось свечение при 317 nm, связанное с распадом автолокализованного экситона  $\text{O}_2^{3-}$  при  $T < 150$  K в течение  $0.5 \mu\text{s}$ , а затем свечение примесей при 300 K с задержкой  $10 \mu\text{s}$  [6,7]. В присутствии нейтрон-гамма-наведенных дефектов появлялось широкополосное свечение в области 300–400 nm со слабой компонентой при 500 nm [3]. При воздействии импульсным пучком электронов возбуждалась катодолуминесценция в той же спектральной области со временем релаксации менее  $1 \mu\text{s}$ , что свидетельствует об ее экситонном характере [8,9]. Однако как и почему изменяется время релаксации оптических возбуждений при накоплении радиационных дефектов структуры практически не известно. Данная работа нацелена на исследование кинетики ФЛ лазерных кристаллов системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ , степень дефектности которых варьируется предварительным облучением.

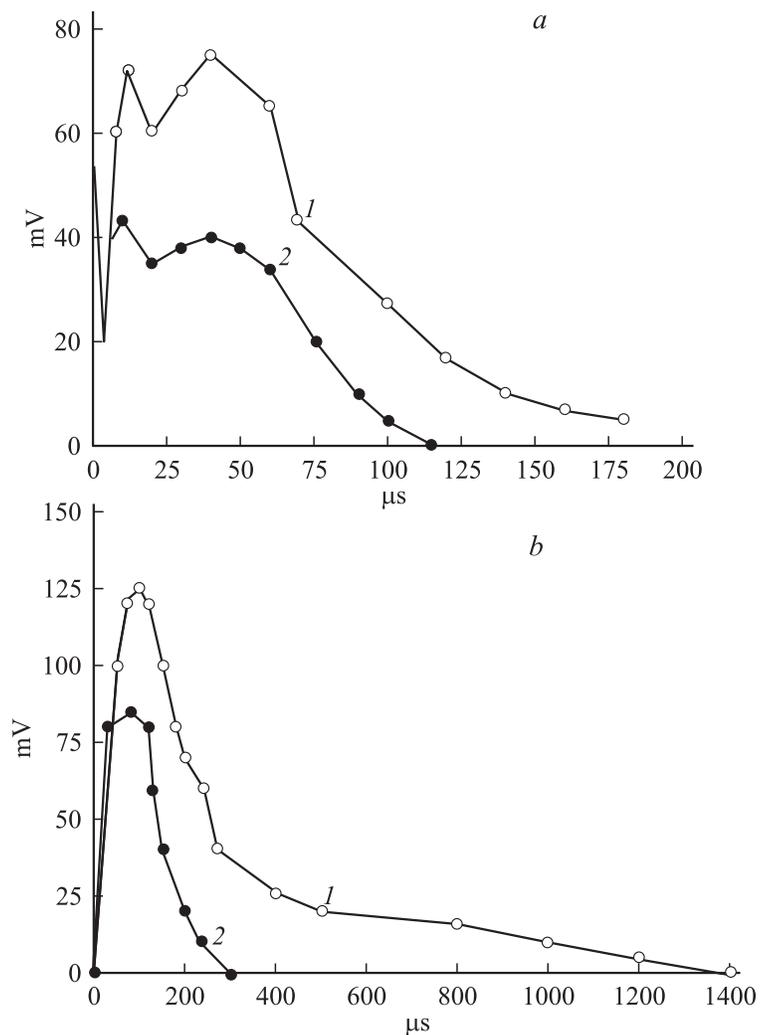
**Методика эксперимента.** Исследовалась временная зависимость интенсивности (в единицах mV) ФЛ и послесвечения (ПС) при импульсном УФ-возбуждении монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{YAlO}_3$ , чистых и с примесями Cr, Nd, до и после воздействия доз гамма-излучения  $^{60}\text{Co}$  от  $10^4$  до  $10^7$  Gy при температурах от 300 до 350 K соответственно в результате радиационного разогрева образцов.

Для возбуждения люминесценции использовался азотный лазер с длиной волны генерации 337 nm, длительностью импульса  $12 \mu\text{s}$  и частотой следования 25 Hz. Выбор обусловлен тем, что длина волны лазерного излучения попадает в область возбуждения оптически активных примесей Cr, Nd и поглощения радиационно-наведенных центров ( $\text{F}^+$ ,  $\text{O}^-$ ), т.е. около примесных экситонов, которые могут участвовать в процессе передачи энергии [3,6–9]. При этом не создаются электрон-дырочные пары, так как энергия квантов меньше энергии межзонного перехода ( $E_g$ ). Свечение кристаллов регистрировалось быстрым фотомножителем ФЭУ-30 ( $5 \mu\text{s}$ ) и скоростным осциллографом С7-8.

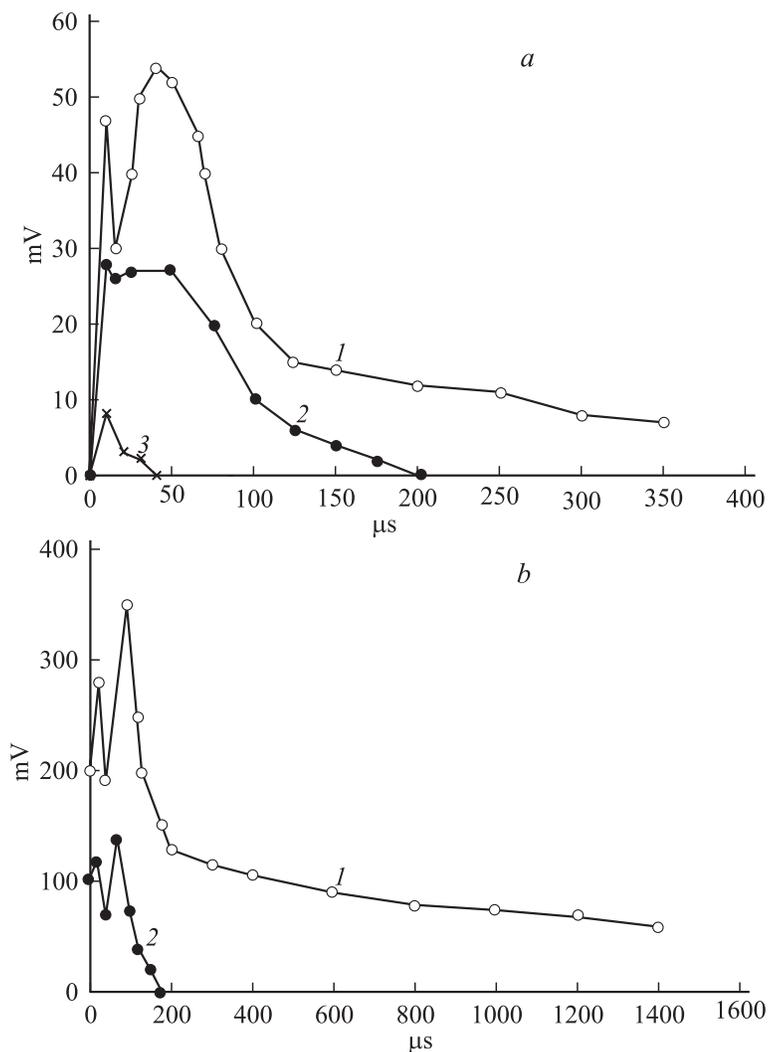
**Результаты эксперимента.** Оптический отклик кристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (лейкосапфир с незначительной примесью Cr) на УФ-импульс, показанный на рис. 1, *a*, содержит интенсивную быструю компоненту  $3 \mu\text{s}$  и слабую медленную  $0.2$ – $0.7 \text{ ms}$  в зависимости от присутствия примеси Cr или других. Облучение гамма-квантами дозой  $10^4$ – $10^5 \text{ Gy}$  укорачивает в 2 раза медленную компоненту, при этом сигнал (интегральный фотоотклик) значительно усиливается. Облученный кристалл не переизлучает поглощенный УФ-импульс лазера, а фотолуминесцирует за счет возбуждения образовавшихся при гамма-облучении центров свечения. Большие дозы  $10^6$ – $10^7 \text{ Gy}$  ослабляют интенсивность оптического отклика вдвое, но значительно укорачивают время послесвечения до  $50 \mu\text{s}$ . На рис. 1, *b* показан фотоотклик образца  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с шероховатой дефектной поверхностью. Этот образец взят для выявления вклада поверхностных дефектов (оборванных межатомных связей), где локализуются и распадаются электронные возбуждения [4]. Как видно, кинетика ФЛ имеет значительную медленную компоненту с максимумом при  $100 \mu\text{s}$  и затуханием до  $1.4 \text{ ms}$ . После  $\gamma$ -облучения даже умеренной дозой  $10^4 \text{ Gy}$  наблюдается значительное укорочение времени затухания до  $300 \mu\text{s}$ , хотя максимум послесвечения ослабился только на  $\sim 1/3$ , т. е. наведенные радиацией центры свечения обладают меньшим временем жизни из-за рекомбинации носителей, освобождаемых из близких друг к другу электронных и дырочных ловушек.

Кинетика ФЛ чистого кристалла  $\text{Y}_2\text{O}_3$  приведена на рис. 2, *a* до и после гамма- и нейтронного облучения. Как и в случае кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отклик  $\text{Y}_2\text{O}_3$  тоже имеет быструю  $2 \mu\text{s}$  компоненту (на рис. не видна) и более медленные  $10$  и  $50 \mu\text{s}$ , а также остаточное, слабое затухание до  $\sim 1 \text{ ms}$ . Видно, что после высокой дозы гамма-облучения ( $10^7 \text{ Gy}$ ) амплитуда пика послесвечения (ПС) ослабляется в 2 раза, а длительность укорачивается до  $200 \mu\text{s}$ . После длительного нейтронного облучения послесвечение очень слабое (рис. 2, *a*). Кинетика ФЛ лазерного кристалла  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Nd}^{3+}$  до и после гамма-облучения показана на рис. 2, *b*. Кроме компоненты  $50 \mu\text{s}$  (как в чистом кристалле, рис. 2, *a*) наблюдается интенсивный пик ФЛ с задержкой на  $150 \mu\text{s}$  и длительное послесвечение порядка миллисекунд. Однако после гамма-облучения  $10^5 \text{ Gy}$  фотоотклик значительно ослабляется и укорачивается до  $180 \mu\text{s}$ .

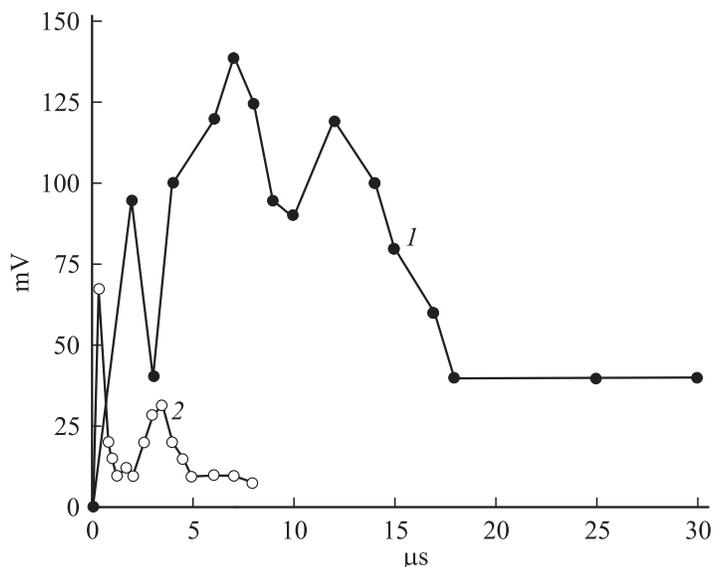
Чистый кристалл  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (гранат) релаксирует после УФ-импульса возбуждения в течение  $38 \text{ ns}$ , независимо от дозы предварительного гамма-облучения. Лазерный элемент  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  (гранат) высвечивает



**Рис. 1.** Кинетика фотолуминесценции при лазерном возбуждении 337 nm при 300 К: 1 — до облучения, 2 — после гамма-облучения. *a* —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}^{3+}$  кристалл, доза  $10^6$  Gy. *b* —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  кристалл с шероховатой поверхностью, доза  $10^4$  Gy.



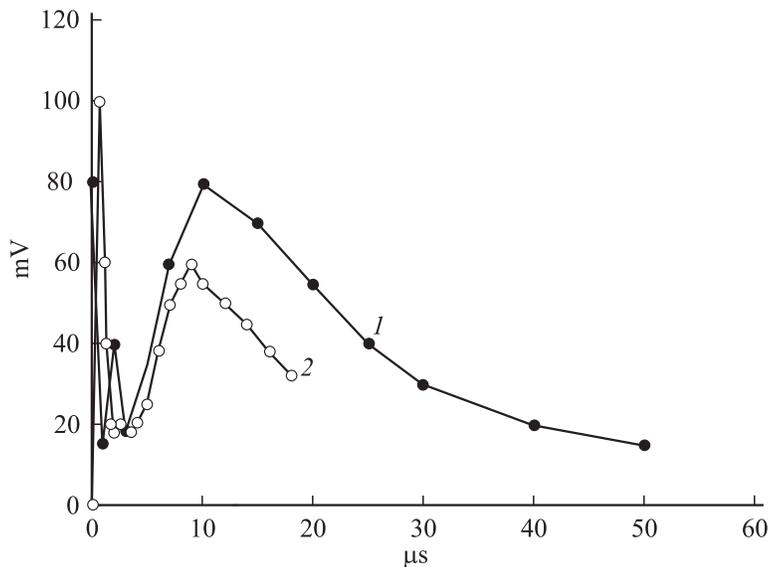
**Рис. 2.** Кинетика фотолюминесценции при лазерном возбуждении 337 нм при 300 К: 1 — до облучения, 2 — после гамма-облучения; *a* —  $\text{Y}_2\text{O}_3$  кристалл, гамма-доза  $10^7$  Gy, 3 — после нейтронного облучения  $10^{18}$  см $^{-2}$ . *b* —  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}^{3+}$  лазерный кристалл, доза  $10^5$  Gy.



**Рис. 3.** Кинетика фотолуминесценции  $3Y_2O_3:5Al_2O_3-Nd^{3+}$  лазерного кристалла граната при лазерном возбуждении 337 nm при 300 K: 1 — до облучения, 2 — после гамма-облучения дозой  $10^6$  Gy.

поглощенную энергию импульса накачки через  $5 \mu s$  и имеет слабое короткое ПС (рис. 3). После гамма-облучения до дозы  $10^6$  Gy интенсивность ФЛ становится сильнее: пики ПС с задержкой 2, 5, 7 и  $12 \mu s$  — и полностью релаксирует в течение 0.1 ms. Медленная слабая компонента ПС после  $20 \mu s$  обусловлена тем, что в люминесценции участвуют ионы неодима  $Nd^{3+}$ , передавая возбуждение друг другу. Полученные здесь результаты частично согласуются с таковыми в недавней работе [1], где кроме слабой неинерциальной компоненты наблюдалось усиление пика, задержанного на  $3 \mu s$ , который был обусловлен заселением (опустошением) высоколежащего энергетического уровня  ${}^2(F_2)_{5/2}$  на  $4f$ -оболочке  $Nd^{3+}$  ионов, имеющих высокую поляризуемость в видимой и ближней ИК-области.

Поведение ФЛ и ПС кристаллов  $YAlO_3:Nd$  (ортоалюминат) до и после гамма-облучения показано на рис. 4. Быстрая компонента ФЛ



**Рис. 4.** Кинетика фотолюминесценции  $Y_2O_3:Al_2O_3-Nd^{3+}$  лазерного кристалла алюмината при лазерном возбуждении 337 nm при 300 K, 1 — до облучения, 2 — после гамма-облучения дозой  $10^6$  Gy.

задержана на  $0.7 \mu s$ , затем виден пик при  $10 \mu s$ . После гамма-облучения дозой  $10^6$  Gy первый пик стал слабее и задержан на  $3 \mu s$ , амплитуда второго пика при  $10 \mu s$  несколько увеличивается, а его длительность удлиняется до  $100 \mu s$ . Кроме того, наблюдается интенсивный фотоотжиг радиационно-наведенных центров окраски, что подтверждает результаты о фоточувствительности ортоалюминатов [2,3], тогда как лейкосапфир и чистый гранат практически не окрашиваются при таком гамма-облучении и считаются радиационно-стойкими материалами [3,7–9]. Более длительная кинетика ПС у ортоалюмината по сравнению с гранатом очевидно связана с большим внутрикристаллическим полем в октаэдрическом узле по сравнению с додекаэдрическим соответственно [3,6].

Как видно из рисунков, кинетика релаксации лазерных кристаллов исследованной системы растет в последовательности гранат–ортоалю-

минат–рубин–окись иттрия по мере снижения симметрии кристаллической решетки.

Термический отжиг радиационно-наведенных оптических центров в кристаллах лейкосапфира, граната и ортоалюмината в результате гамма-облучения при 300–350 К происходит при 400 К, что было показано ранее [3,6–9].

**Обсуждение результатов.** Итак, общее для всех трех типов кристаллов — наличие быстрой (40 ns) экситонной компоненты отклика на УФ-импульс, которая видимо связана со свободным экситоном в кислородной подрешетке  $O^*$  в  $AlO_4$  тетраэдре. Экситоны около собственных или примесных дефектов высвечиваются (или распадаются через излучательный канал релаксации) в пределах микросекунд. Примеси Cr, Nd ответственны за медленную компоненту свечения, поскольку излучательные переходы происходят с долгоживущих возбужденных электронных состояний внутри примесных ионов. Обнаруженное укорочение фотолюминесценции кристаллов системы  $Y_2O_3-Al_2O_3$  после гамма-облучения вызвано быстрым обменным взаимодействием близких пар радиационно-наведенных собственных дефектов и примесных центров свечения, возбужденные состояния которых практически равны по энергии. Радиационные дефекты структуры ослабляют первую быструю компоненту (40 ns) оптического отклика кристаллов, обусловленную излучательной релаксацией (распадом) свободных экситонов  $O^*$ , поскольку они, рассеиваясь на радиационных дефектах структуры, распадаются безызлучательно на электрон и дырку. Благодаря полученной от экситонов энергии усиливается следующая компонента отклика в пределах нескольких микросекунд, обусловленная излучательной рекомбинацией экситонов на близких парных дефектах  $O^-$  и  $F^+$  в кислородной подрешетке. В присутствии примесей, в зависимости от их ионного радиуса, около них локализуются либо  $O^-$ , либо  $F^+$ . Передача оптических возбуждений и излучательная релаксация, включающая оптические переходы во внутренних оболочках редкоземельных ионов  $Nd^{3+}$  или переходных металлов  $Cr^{3+}$ , происходит гораздо медленнее (до миллисекунд). Таким образом, локализации носителей можно избежать, вводя примеси, люминесцирующие в области полос радиационно-наведенного оптического поглощения и вызывающие „радиационный отжиг центров окраски“ ( $F^+$ ,  $O^-$ ), которые могут участвовать в процессе передачи энергии, как это происходит в  $Y_3Al_5O_{12}:Nd$  и  $YAlO_3:Nd$ . Это обеспечивает радиационную стабильность материала.

**Заключение.** Полученные результаты позволяют рекомендовать лейкосапфир, гранат и ортоалюминат с примесью неодима для длительной эксплуатации в условиях ионизирующего воздействия до интегральной дозы  $10^6$  Gy. Обнаруженное укорочение длительности послесвечения в результате гамма-облучения кристаллов системы  $Y_2O_3-Al_2O_3$  вызвано взаимодействием близких пар радиационно-наведенных дефектов.

## Список литературы

- [1] Antipov O.L., Kuzhelev A.S., Chausov D.V. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. V. 16. N 7. P. 1072–1073.
- [2] Noginov M.A., Noginova N., Curley M., Kukhtarev N., Caulfield H.J., Venkateswarlu P., Loutts G.B. // J. Opt. Soc. Am. B. 1998. V. 15. P. 1463–1468.
- [3] Вахидов Ш.А., Есемуратов Б., Ибрагимова Э.М., Раков А.Ф. О собственных и примесных дефектных центрах в кристаллах граната и ортоалюмината. // Радиационные явления в оптических материалах. Ташкент: ФАН, 1978. 202 с.
- [4] Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
- [5] Lempicki A., Wojtowicz A.J., Berman E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1993. V. 333. P. 304–311.
- [6] Robbins D.J., Cockane B., Lent B., Duckworth C.N., Ghasper J.L. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 2. P. 1254–1269.
- [7] Vakhidov Sh.A., Ibragimova E.M., Nuritdinov I., Rakov A.F., Ikramov G.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1981. V. 106. P. 31–35.
- [8] Vakhidov Sh.A., Rakov A.F. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 80. N 2. P. K1 75–K1 78.