

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 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 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO_3 , чистых и с примесями Cr, Nd, до и после воздействия доз гамма-излучения ^{60}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 (F^+ , 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 α - Al_2O_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 ms в зависимости от присутствия примеси Cr или других. Облучение гамма-квантами дозой 10^4 – 10^5 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 Gy ослабляют интенсивность оптического отклика вдвое, но значительно укорачивают время послесвечения до $50 \mu\text{s}$. На рис. 1, *b* показан фотоотклик образца α - Al_2O_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 ms . После γ -облучения даже умеренной дозой 10^4 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 Y_2O_3 приведена на рис. 2, *a* до и после гамма- и нейтронного облучения. Как и в случае кристалла Al_2O_3 , отклик Y_2O_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 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 Y_2O_3 - 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 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 ns , независимо от дозы предварительного гамма-облучения. Лазерный элемент $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ (гранат) высвечивает

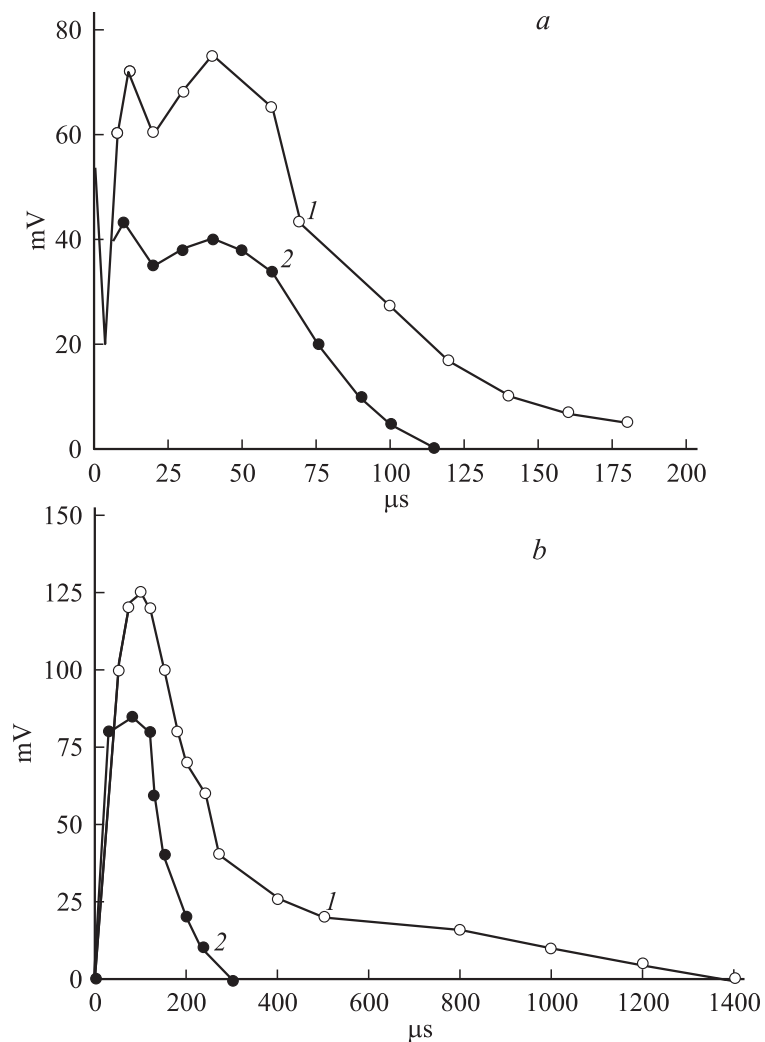


Рис. 1. Кинетика фотолуминесценции при лазерном возбуждении 337 nm при 300 К: 1 — до облучения, 2 — после гамма-облучения. *a* — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}^{3+}$ кристалл, доза 10^6 Gy. *b* — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристалл с шероховатой поверхностью, доза 10^4 Gy.

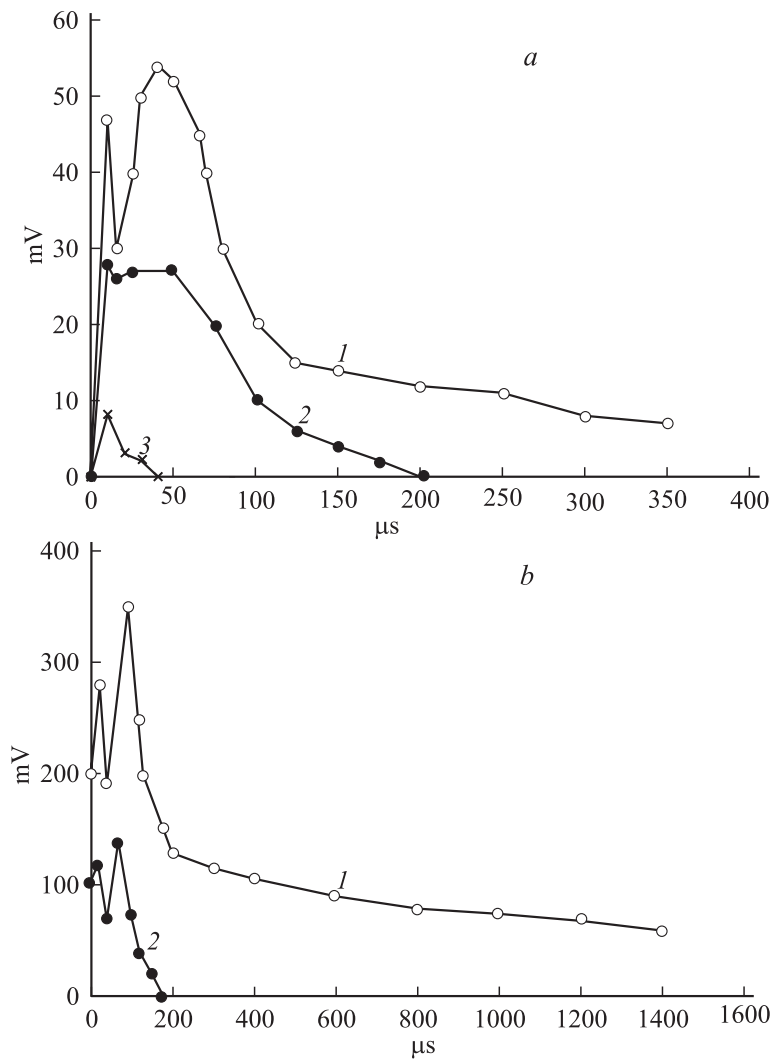


Рис. 2. Кинетика фотолюминесценции при лазерном возбуждении 337 нм при 300 К: 1 — до облучения, 2 — после гамма-облучения; *a* — Y_2O_3 кристалл, гамма-доза 10^7 Gy, 3 — после нейтронного облучения 10^{18} см $^{-2}$. *b* — $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}^{3+}$ лазерный кристалл, доза 10^5 Gy.

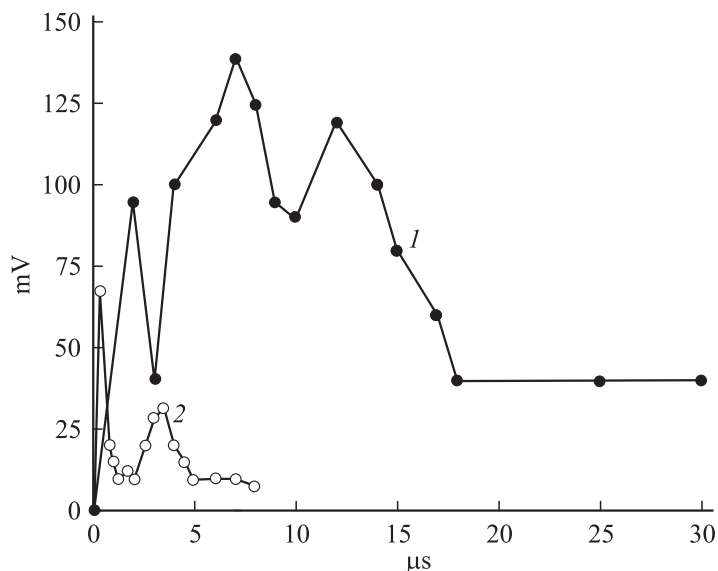


Рис. 3. Кинетика фотолюминесценции $3Y_2O_3:5Al_2O_3-Nd^{3+}$ лазерного кристалла граната при лазерном возбуждении 337 nm при 300 К: 1 — до облучения, 2 — после гамма-облучения дозой 10^6 Gy.

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

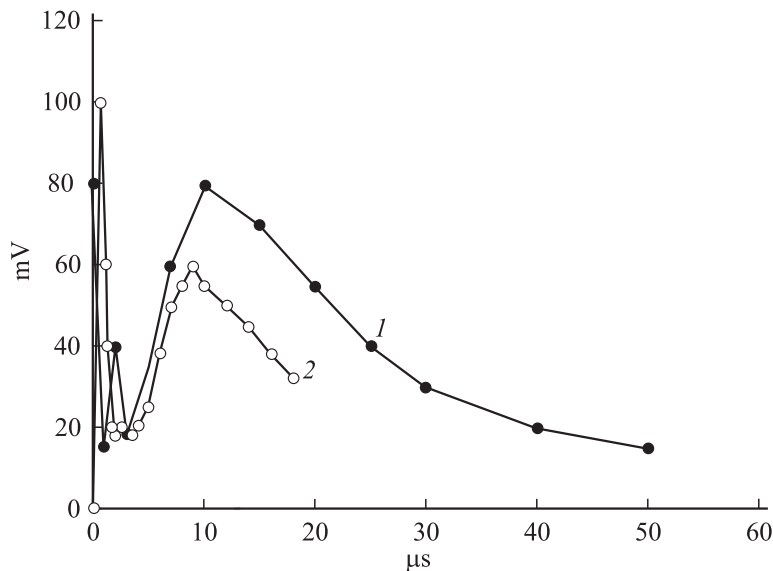


Рис. 4. Кинетика фотолюминесценции $Y_2O_3:Al_2O_3-Nd^{3+}$ лазерного кристалла алюмината при лазерном возбуждении 337 nm при 300 K, 1 — до облучения, 2 — после гамма-облучения дозой 10^6 Gy.

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] Луцкич Ч.Б., Луцкич 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., Glasper 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.