

09,08

Оптическое поглощение и центры окраски в крупных кристаллах Ti : сапфира, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации в восстановительных условиях

© С.В. Нижанковский, Н.С. Сидельникова, В.В. Баранов

Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков, Украина

E-mail: nizhankovsky@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 10 октября 2014 г.)

Проведены исследования оптического поглощения в крупных кристаллах Ti : сапфира (размерами до $175 \times 175 \times 40$ mm), выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации с использованием зонного выравнивания распределения активатора в различных восстановительных атмосферах. Показана высокая однородность оптических характеристик и распределения центров окраски на основе Ti^{3+} , Ti^{4+} и активаторно-вакансионных комплексов в выращенных кристаллах, которая в значительной степени определяется стабильностью восстановительного потенциала среды выращивания. Установлено, что концентрация активатора в зарядовом состоянии Ti^{4+} в кристаллах, выращенных в атмосфере $CO + H_2$ низкого давления не превышает 1.5%, в атмосфере Ar составляет 0.2–0.5% от общего количества активатора. После дополнительного восстановительного отжига концентрация Ti^{4+} снижается до $\sim 0.01\%$.

1. Введение

Кристаллы Ti : сапфира благодаря своим уникальным генерационным и термомеханическим характеристикам используются в качестве активной среды мощных лазерных систем с интенсивностью излучения до 10^{25} W/cm² для фундаментальных и прикладных исследований в области физики высоких энергий [1–3]. Для создания больших плотностей энергии используются широкоапертурные лазерные элементы диаметром 50–100 mm, в европейском проекте „Extreme Light Infrastructure“ планируется использование элементов Ti : сапфира диаметром до 200 mm. Активированные лазерные кристаллы, выращенные традиционными методами (Чохральского, НЕМ) характеризуются неоднородностью распределения активатора по длине и в радиальном направлении, связанной с сегрегацией и испарением активатора, неравномерностью его вхождения в кристалл вследствие большой кривизны фронта кристаллизации, что приводит к неоднородности их оптических и генерационных характеристик. Перспективной технологией получения широкоапертурных лазерных кристаллов является выращивание методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК). В методе ГНК, благодаря оптимизации условий выращивания и использованию преимуществ зонной плавки для выращивания активированных кристаллов, возможно создание практически плоского фронта кристаллизации и стационарных условий выращивания крупных однородных кристаллов. В работе [4] нами были исследованы условия получения методом ГНК с зонным выравниванием распределения активатора лазерных кристаллов Ti : сапфира ($100 \times 100 \times 35$ mm) с неоднородностью распределения титана $\Delta C_{Ti} \leq 5\%$ и искажением волнового фронта $\lambda/5 - \lambda/10$. Кроме опти-

ческой однородности, высокие требования предъявляются к генерационным характеристикам, которые определяются уровнем паразитных центров поглощения и тушения излучения, образованных примесями и точечными дефектами. Основной особенностью кристаллов Ti : сапфира состоит в том, что ионы титана в зависимости от условий роста-отжига, могут находиться в различных зарядовых состояниях (Ti^{3+} , Ti^{4+}) и формировать центры окраски [5–9], которые оказывают влияние на оптические и генерационные характеристики кристаллов.

Целью настоящей работы было исследование оптического поглощения (ОП), природы и распределения центров окраски в крупных кристаллах Ti : сапфира, выращенных методом ГНК с зонным выравниванием распределения активатора в различных восстановительных средах.

2. Выращивание кристаллов

Кристаллы Ti : сапфира с содержанием титана 0.05–0.25 mass.% и размерами $100 - 175 \times 100 - 175 \times 40$ mm³ выращивались в атмосфере аргона (0.1 MPa) и среде $CO + H_2$ низкого давления 10–30 Pa. Восстановительные компоненты среды выращивания формируются спонтанно в результате взаимодействия остаточных газов и паров расплава с графитовыми конструкционными материалами печи [10]. Высокий восстановительный потенциал, обусловленный присутствием графита, обеспечивает формирование необходимого зарядового состояния активатора (Ti^{3+}) в кристаллах. Скорость кристаллизации составляла 1–2 mm/h. В качестве шихты использовались бой кристаллов и порошки Al_2O_3 и TiO_2 с содержанием примесей $\approx 10^{-4}$ mass.%. Для по-

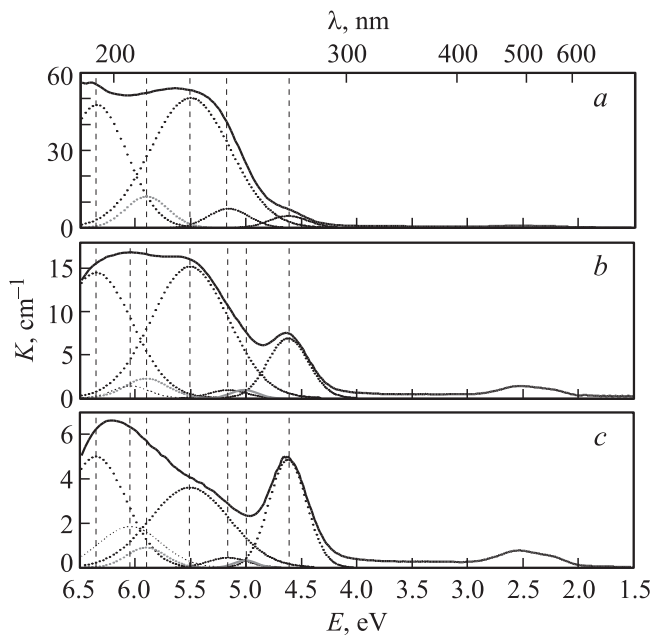


Рис. 1. Спектры ОП-кристаллов Ti : сапфира, выращенных в атмосфере CO + H₂ низкого давления (а), в атмосфере Ar (b) и выращенных в атмосфере CO + H₂ низкого давления после дополнительного восстановительного отжига (с). Результаты разложения спектров на элементарные гауссовы составляющие представлены штриховыми кривыми, отмечены положения максимумов полос.

лучения равномерного распределения активатора в кристалле производилось градиентное допирование шихты по длине тигля, при котором в результате зонной плавки компенсируется отгеснение и испарение титана [4].

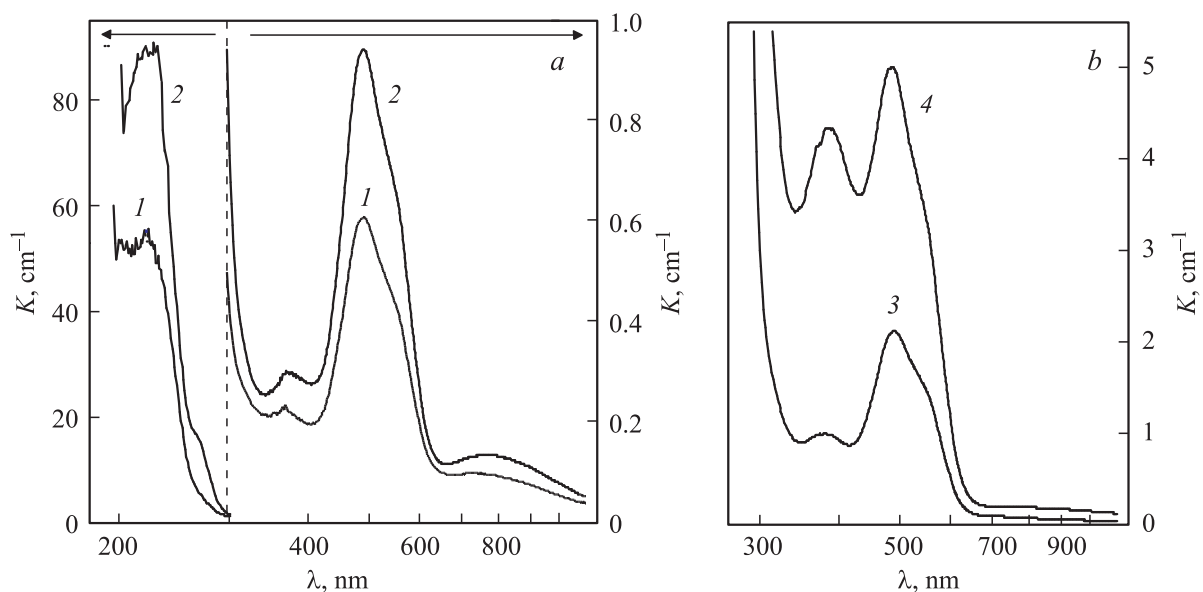


Рис. 2. Спектры ОП-стандартных кристаллов Ti : сапфира, выращенных в атмосфере CO + H₂ низкого давления (а) и выращенных в атмосфере Ar и подвергнутых последующему восстановительному отжигу (b). Спектры 1, 2, 3, 4 — концентрация Ti³⁺ составляет 0.027, 0.042, 0.098, 0.22 mass.% соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

Спектры пропускания образцов Ti : сапфира ($T(\lambda)$, %) регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-35 в диапазоне 190–1100 nm. Проводилось сканирование вырезанных из кристаллов плоскопараллельных пластин кристаллографической ориентации (0001) вдоль и (10 $\bar{1}$ 0) поперек направления роста кристаллов. Спектры поглощения $K(\lambda)$, cm⁻¹ сапфира строили после вычитания поправок на отражение и приведения к единице толщины l

$$K(\lambda) = -\frac{1}{l \cdot \ln \{T(\lambda)/[1 - R(\lambda)]^2\}}. \quad (1)$$

Коэффициент отражения $R(\lambda)$ рассчитывали с использованием показателя преломления n [11]

$$n^2 - 1 = \frac{A_1 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{A_3 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}, \quad (2)$$

где $\lambda_1 = 0.06144821$, $A_1 = 1.023798$; $\lambda_2 = 0.1106997$, $A_2 = 1.058264$; $\lambda_3 = 17.92656$, $A_3 = 5.280792$.

В спектрах ОП-кристаллов Ti : сапфира в области 190–300 nm наблюдается широкая неэлементарная полоса, являющаяся суперпозицией нескольких индивидуальных полос, обусловленных различными центрами поглощения, на спаде которой проявляется более или менее интенсивная полоса с максимумом при ≈ 268 nm (рис. 1).

В области спектра > 300 nm, наряду с широкой полосой поглощения Ti³⁺ (400–600 nm) [12] проявляется также полоса при ≈ 370 nm, разрешенная с полосой поглощения ионов Ti³⁺ (490 nm) (рис. 2). Для

ИК-области характерно наличие поглощения в области ~ 800 nm, связанное с присутствием комплексов $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ [6,13,14].

Условия выращивания кристалла и дополнительный восстановительный отжиг в разной степени влияет на интенсивность различных полос поглощения (рис. 1), что позволило, применив для их разделения метод Аленцева–Фока [15], оценить положение доминирующих слабо перекрывающихся полос. Для более подробного анализа состава спектров в области 190–310 nm проводили их разложение на элементарные гауссовы составляющие, используя в качестве критерия точности разложения соотношение [16]

$$\gamma = \frac{\sum_{i=0}^m (K_i^{\text{exp}} - K_i^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=0}^m (K_i^{\text{exp}})^2} \leq 0.05, \quad (3)$$

где $m = 120$ — точки на кривой $K(\lambda)$ в интервале 190–310 nm; K_i^{exp} — экспериментальные, K_i^{calc} — рассчитанные по сумме компонент значения $K(\lambda)$ при соответствующей длине волны.

Для спектров, представленных на рис. 1, значение γ составляет $2-4 \cdot 10^{-3}$.

Проведенный анализ показал, что в УФ-диапазоне спектра ОП кроме основных, более или менее явно проявляющихся, полос поглощения с максимумами при 195, 225, 268 nm присутствуют дополнительные полосы с максимумами при 205, 210, 240 и 250 nm, интенсивность которых зависит как от условий выращивания, так и концентрации активатора (рис. 1, 2).

В кристаллах, выращенных в атмосфере $CO + H_2$ низкого давления, наряду с доминирующими полосами с максимумами при 195 и 225 nm, присутствуют полосы с максимумами при 210 и 240 nm (рис. 1, а), что близко к положению полос в спектре ОП Ti: сапфира, наблюдаемых в [17]. Увеличение восстановительного потенциала среды выращивания (рис. 1, б) и дополнительный восстановительный отжиг (рис. 1, в) сопровождаются снижением интенсивности как этих полос, так и полосы в области ~ 800 nm и проявлением полос с максимумами при 205 и 250 nm. Интенсивность полос при 268 nm, ≈ 370 nm и полосы поглощения Ti^{3+} в области 400–600 nm заметно не изменяется при изменении восстановительного потенциала среды выращивания и последующей термообработки. В то же время наблюдается корреляция их интенсивности и тенденция к ее увеличению с ростом концентрации активатора в кристалле (рис. 2), что совпадает с данными [7,18,19,20]. Интенсивность поглощения в ИК-области (~ 800 nm), в соответствии с природой центра $Ti^{3+}-Ti^{4+}$, также растет при увеличении концентрации активатора (рис. 2).

В результате многочисленных исследований достоверно установлено, что в неактивированном сапфире анионные вакансии стабильны в состоянии с одним (F^+ -центр) или двумя (F -центр) захваченными электронами. В спектре ОП неактивированного сапфира с F -центром связана полоса при 205 nm, а с поглощением на F^+ -центре — две полосы при 260 и 230 nm

соответствующие переходам $1A \rightarrow 1B$ и $1A \rightarrow 2A$ [21] и полоса в интервале 197–210 nm, соответствующая переходу $1A \rightarrow 2B$, положение которой отличается у разных авторов [22–25,26].

В спектре ОП Ti: сапфира наличие активатора в зарядовом состоянии Ti^{3+} и Ti^{4+} обуславливает существование широкой двойной полосы в области 400–600 nm, соответствующей $d-d$ -переходам ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ в ионе Ti^{3+} [12] и полосы при 220–225 nm, которую относят, как правило, к присутствию Ti^{4+} [27] (перенос заряда $2pO_2^- - 3dTi^{4+}$ [28]). В то же время, считается установленным, что ионы Ti^{3+} и Ti^{4+} могут входить в состав комплексных дефектов типа F_{Ti} (F — центр вблизи иона титана, замещающего Al^{3+}) [29]. Предполагается, что формирование таких пространственно ориентированных F^+ -подобных комплексов приводит к сдвигу полос поглощения F^+ -центров в коротковолновую область (относительно положения в неактивированном сапфире) [17,18,30]. Предполагается также, что в кристаллах, выращенных в восстановительных условиях, компенсация заряда Ti^{4+} за счет формирования таких комплексов, более вероятна, чем за счет V_{Al} [17].

Полосу при 268 nm в литературе связывают с присутствием локализованного вблизи Ti^{3+} экситона [28,18] или комплекса $Ti^{3+}-F$ [7,8]. Относительно полосы при ~ 370 nm в литературе преобладает точка зрения, что она также связана с присутствием Ti^{3+} . Так, в [7] наблюдалась аналогичная полоса с максимумом при 392 nm, которая приписывалась акваторно-вакансионному комплексу $2Ti^{3+}-F$, а в [20] наряду с ростом интенсивности отмечалось смещение максимума этой полосы с 389 до 374 nm при увеличении концентрации титана от 0.1 до 0.25 mass.%. В то же время авторы работы [31] связывают подобную полосу при 364 nm с присутствием примеси Mo (материала тигля). Наблюдаемая корреляция интенсивности полосы при 370 nm с концентрацией Ti^{3+} , в том числе в пределах одного кристалла, при выращивании которого метод градиентного допирования шихты, компенсирующий отеснение титана [4] не использовался (кривые 3, 4, рис. 2), свидетельствует, что эта полоса не связана с примесью Mo, а обусловлена собственными дефектами. Поскольку положение этой полосы близко полосе поглощения агрегатных F_2^+ центров (357 nm) в неактивированном сапфире [32,21,33], можно предположить, что данная полоса связана с присутствием комплексов $Ti^{3+}-F_2^+$ -центр.

Таким образом, анализ спектров ОП-кристаллов Ti: сапфира, выращенных в восстановительных условиях, показал, что их оптические характеристики в УФ-области спектра (190–250 nm) определяются, преимущественно присутствием активатора в зарядовом состоянии Ti^{4+} (225 nm) и F^+ -подобных центров (195, 210, 240 nm). Концентрация этих центров снижается при увеличении восстановительного потенциала среды выращивания и после дополнительного восстановительного отжига. Полосу с максимумом при 205 nm, которая

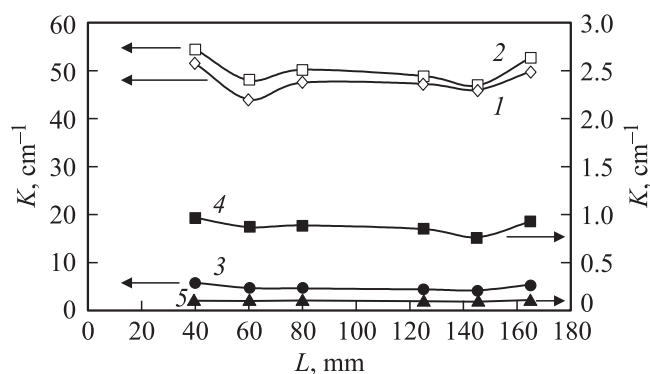


Рис. 3. Распределение величины коэффициентов ОП в максимумах элементарных полос поглощения 195 (1), 225 (2), 268 (3), 490 (4) и 800 nm (5) по длине кристалла, выращенного в атмосфере $\text{CO} + \text{H}_2$ низкого давления с использованием зонного выравнивания распределения активатора.

в кристаллах, выращенных в атмосфере $\text{CO} + \text{H}_2$ низкого давления, не проявляется и становится заметной при увеличении восстановительного потенциала среды выращивания (рис. 1, *b*) или после дополнительного восстановительного отжига (рис. 1, *c*), можно связать с наличием F -центров.

Природа центров, определяющих полосы ОП с максимумами при 268 и 370 nm связана с присутствием активатора в зарядовом состоянии Ti^{3+} , возможно, с активаторно-вакансионными комплексами $\text{Ti}^{3+}-F^+$ и $\text{Ti}^{3+}-F_2^+$ центр соответственно. Обнаруженная в результате разложения спектров полоса поглощения при 250 nm, которая явно проявляется только в кристаллах,

выращенных в атмосфере Ag или подвергнутых дополнительному восстановительному отжигу, имеет, по-видимому, подобную природу. Концентрация этих центров, как и концентрация Ti^{3+} в кристалле слабо зависит от условий выращивания и заметно не изменяется после восстановительного отжига.

Отсутствие этой зависимости связано, как показано ниже, с низкой (< 1.5% от общего количества активатора) концентрацией в кристаллах. Поэтому существенное снижение в кристалле концентрации Ti^{4+} в результате восстановительного отжига сопровождается существенным снижением полосы поглощения при 800 nm, связанной с присутствием комплексов $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$, но не приводит к заметному увеличению концентрации Ti^{3+} .

Подробный анализ спектров ОП (в том числе их элементарных составляющих) показал, что использование метода градиентного допирования шихты [4], обеспечивает не только однородное распределение активатора в зарядовом состоянии Ti^{3+} , но и подобное однородное распределение всех центров окраски, связанных с присутствием в кристалле Ti^{3+} и Ti^{4+} (рис. 3).

Такой результат, очевидно, обеспечивается стационарностью условий кристаллизации методом ГНК и свидетельствует о том, что дефектная подсистема кристалла, какая бы она не была сложной и разнообразной по составу, ведет себя как самосогласованное целое.

По данным спектров ОП были проведены оценки концентрации Ti^{3+} и Ti^{4+} в кристаллах $\text{Ti}:\text{сапфира}$, выращенных в различных восстановительных условиях и после дополнительного восстановительного отжига.

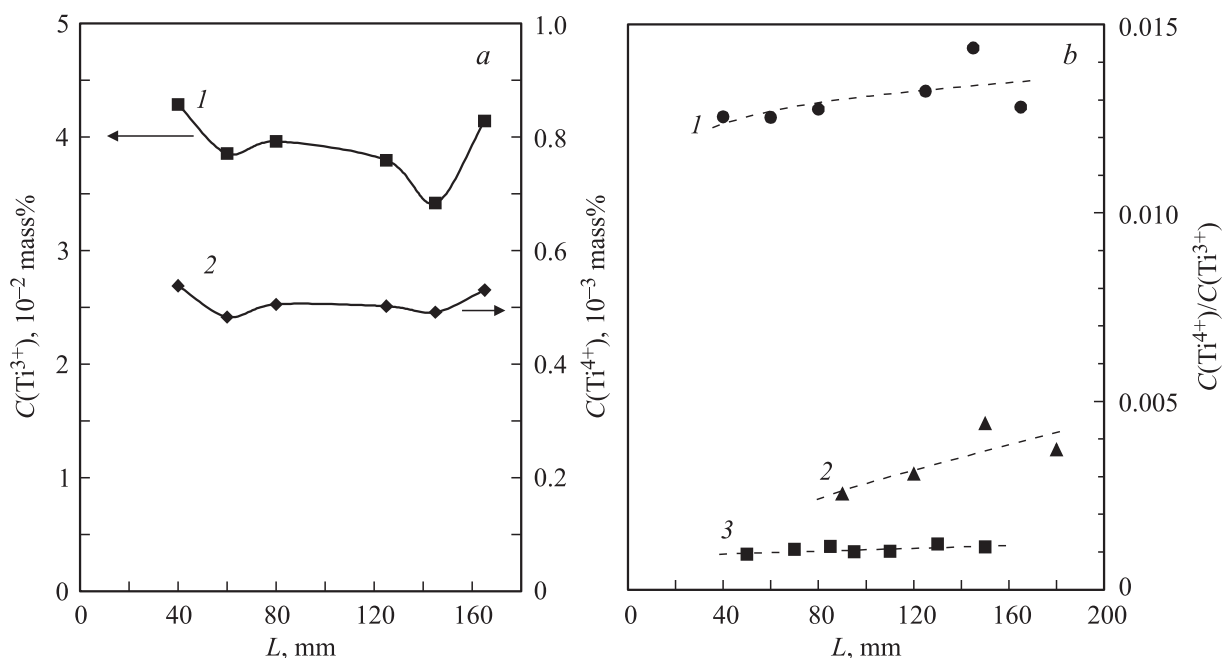


Рис. 4. (а) — распределение активатора в зарядовом состоянии Ti^{3+} (1) и Ti^{4+} (2) по длине кристалла, выращенного в атмосфере $\text{CO} + \text{H}_2$ низкого давления; (б) — изменение соотношения $C_{\text{Ti}^{4+}}/C_{\text{Ti}^{3+}}$ по длине кристалла, выращенного в атмосфере $\text{CO} + \text{H}_2$ низкого давления до (1) и после (3) восстановительного отжига, и выращенного в атмосфере Ag (2).

Концентрацию Ti^{3+} оценивали при помощи эмпирического соотношения [34]

$$[Ti^{3+}] = \frac{K_{514}}{18.55 \text{ cm}^{-1}}, \text{ mass. \%}, \quad (4)$$

где K_{514} — коэффициент ОП на длине волны 514 nm.

Концентрацию Ti^{4+} после разложения спектров $K(\lambda)$ на Гауссовы составляющие оценивали по формуле Смакулы

$$C_{Ti^{4+}} \cdot f = 0.87 \cdot 10^{17} \cdot n \cdot (2 + n^2)^{-2} \cdot K_{\max} \cdot \Delta, \quad (5)$$

где $C_{Ti^{4+}}$ — концентрация Ti^{4+} центров, K_{\max} — максимальное значение коэффициента поглощения при $\lambda = 225 \text{ nm}$, Δ — полная ширина пика при половинной интенсивности, n — показатель преломления при длине волны 225 nm, соответствующей k_{\max} (рассчитанный по формуле (2)), f — сила осцилляторов (в расчетах использовали значение $f = 0.5$ из [5]).

Оценки показали, что в кристалле, выращенном в атмосфере $CO + H_2$ низкого давления, концентрация активатора в зарядовом состоянии Ti^{3+} превышает концентрацию активатора в зарядовом состоянии Ti^{4+} приблизительно на два порядка (рис. 4, а). Поэтому дополнительный восстановительный отжиг, после которого концентрация Ti^{4+} снижается до $\sim 0.01\%$ от общего количества активатора (рис. 4, б, кривая 3), не приводит к заметному увеличению концентрации Ti^{3+} . Величина соотношения $C_{Ti^{4+}}/C_{Ti^{3+}}$ в кристаллах, выращенных в атмосфере Ar, имеет еще более низкое значение и не превышает $\approx 0.5\%$ (рис. 4, б, кривая 2).

Из сравнения рис. 4, а и 4 б следует, что незначительные изменения общей концентрации титана ($C_{Ti^{4+}} + C_{Ti^{3+}}$) на различных участках кристалла, связанные с неравномерным вхождением активатора в процессе выращивания (рис. 4, а), оказывают на величину соотношения $C_{Ti^{4+}}/C_{Ti^{3+}}$ значительно меньшее влияние, чем снижение восстановительного потенциала среды выращивания при повышении степени перегрева расплава по мере выращивания кристалла (рис. 4, б, кривые 1, 2). Необходимо отметить, что возникающие в процессе роста неоднородности существенно снижаются после дополнительного восстановительного отжига, во время которого кристалл находится в однородных условиях (рис. 4, б, кривая 3), что также свидетельствует в пользу существенной роли стабильности восстановительного потенциала среды выращивания, для обеспечения однородности оптических характеристик при выращивании кристаллов Ti: сапфира методом ГНК.

Список литературы

- [1] С.А. Пикуз, А.Я. Фаснов, И.Ю. Скобелев, В.Е. Фортов. УФН **184**, 759 (2014).
- [2] S.K. Lee, T.J. Yu, J.H. Sung / Conference paper. CLEO: Science and innovations. San Jose, California, USA. May 6–11, 2012.
- [3] D.B. Joyce, F. Schmid. J. Crystal Growth **312**, 1138 (2010)
- [4] С.В. Нижанковский, Е.В. Кривонос, В.В. Баранов, А.Т. Будников, В.Н. Канищев, Л.А. Гринь, Г.Т. Адонкин. Неорг. мат. **48**, 1243 (2012)
- [5] Н.А. Москвин, В.А. Сандуленко, Е.А. Сидорова. ЖПС **32**, 1017 (1980).
- [6] R.L. Aggarwal, A. Sanchez, M.M. Stuppi. IEEE J. Quantum Electronics **24**, 1003 (1988)
- [7] В.С. Коневский, Е.В. Кривонос, Л.А. Литвинов, М.И. Шахнович. ЖПС **50**, 651 (1989)
- [8] E.V. Kryvonosov, L.A. Lytvynov. Crystallography Reports **57**, 967 (2012).
- [9] X.C. Багдасаров, В.Г. Карягин, А.М. Кеворков, Д.Т. Свиридов, Е.М. Уюкин. Кристаллография **39**, 656 (1994).
- [10] С.В. Нижанковский, А.Я. Данько, Е.В. Кривонос, В.М. Пузиков. Неорг. мат. **46**, 41 (2010).
- [11] М.В. Класен-Некклодова, X.C. Багдасаров. Рубин и сапфир. Наука, М. (1974). 236 с.
- [12] D.S. McClure. J. Chem. Phys. **36**, 2757 (1962).
- [13] P. Lacombe, L. Esterowitz, M. Kokta. IEEE J. Quantum Electron. **21**, 1614 (1985).
- [14] F.X. Zha, J.H. Zhang, S.D. Xia. J. Phys.: Condens. Matter. **6**, 6497 (1994).
- [15] М.В. Фок. Труды ФИАН **59**, 3 (1972).
- [16] В.Г. Тяжелова. ЖПС **10**, 22 (1969).
- [17] W. Chen, H. Tang, C. Shi, J. Deng, J. Shi, Y. Zhou, S. Xia, Y. Wang, S. Yin. Appl. Phys. Lett. **67**, 317 (1995).
- [18] V.B. Mikhailik, H. Kraus, M. Balcerzyk, W. Czarnacki, M. Moszynski, M.S. Mykhalyyk, D. Wahl. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A **546**, 523 (2005).
- [19] Н.Н. Кусума, Z. Ibrahim. Solid State Science and Technology **20**, 41 (2012).
- [20] Н.Н. Кусума, Z. Ibrahim, M.K. Saidin. J. Appl. Sci. **11**, 888 (2011).
- [21] B.D. Evans, G.J. Pogatschnik, Y. Chen. Nucl. Instrum. Methods. **B91**, 258 (1994).
- [22] B.D. Evans, M. Stapelbroek. Phys. Rev. B **18**, 7089 (1978).
- [23] K.H. Lee, J.H. Crawford. Phys. Rev. B **19**, 3217 (1979).
- [24] V.G. Draeger, G.P. Summers. Phys. Rev. B **19**, 1172 (1979).
- [25] И.А. Вайнштейн, В.С. Кортов. ФТТ **42**, 1223 (2000).
- [26] А.И. Сюрдо. Известия вузов. Физика **54**, 277 (2011).
- [27] Т.С. Бессонова, М.П. Станиславский, В.Я. Хаимов-Мальков. Опт. и спектр. **41**, 152 (1976).
- [28] W.C. Wong, D.S. McClure, S.A. Basun, M.R. Kokta. Phys. Rev. B **B51**, 5682 (1995).
- [29] А.И. Сюрдо. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук: 01.04.07. Уральский государственный технический университет. Екатеринбург (2007).
- [30] S. Choi, T. Takeuchi. Phys. Rev. Lett. **50**, 1474 (1983).
- [31] Э.В. Еськов Э.В., М.М. Сабельникова., Ю.А. Игнатов. В кн.: Тезисы докладов VI Международной научной конференции „Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии“, 17–22 сентября 2006 г., г. Кисловодск. 510 с.
- [32] E.W.J. Mitchell, J.D. Rigden, P.D. Townsend. Phil. Mag. **5**, 1013 (1960).
- [33] B.D. Evans. J. Nuclear Materials. **219**, 202 (1995).
- [34] J. Stone-Sundberg, M. Kokta M., A. Silberstein, G. Venikouas, K. Heikinen. Workshop: Technological Bottlenecks in CHISP Lasers, Paris, April 1–4, 2003.