

УДК 548.50

ОСОБЕННОСТИ СУБСТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ГРАНАТА С ПРИМЕСЬЮ Nd³⁺, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Рыбина Э. Н., Брызгалов А. Н., Живулин Д. Е.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», Челябинск, Россия (454080, Челябинск, пр. Ленина, 69), e-mail: postbox@cspu.ru

Исследованы кристаллы алюмоиттриевого граната с примесью неодима, выращенные методом Чохральского. Методом гидротермального травления определена субструктура кристаллов и её взаимосвязь с дефектностью. Гидротермальным методом травления установлено, что в кристаллах YAG:Nd³⁺ существует «эффект грани», где имеются сектора роста и по границам этих секторов располагается примесь неодима. В кристаллах выявляются три вида субструктуры: секториальность, ячеистость и зонарность. Определены два механизма роста: послыйный (центральная область) и нормальный (периферия). В промежуточной области, помимо искривлённых границ зонарности, наблюдаются макроскопические включения алюмината иттрия со значительным содержанием примеси неодима. Алюминат иттрия захватывает примесь неодима больше единицы, вследствие чего в промежуточной области происходит концентрационное тушение. Таким образом, явление КТЛ нужно объяснять исходя из субструктуры и учитывая метод выращивания кристаллов.

Ключевые слова: кристалл, алюмоиттриевый гранат с неодимом (YAG:Nd³⁺), примесь, субструктура, концентрационное тушение.

SUBSTRUCTURE PECULIARITIES OF GARNET CRYSTALS DOPED WITH Nd³⁺ GROWN BY THE CZOCHRALSKI METHOD

Rybina E. N., Brizgalov A. N., Zhivulin D. E.

FGBEI HPE "Chelyabinsk State Pedagogical University", Chelyabinsk, Russia (454080, Chelyabinsk, Lenin av., 69), e-mail: postbox@cspu.ru

Yttrium Aluminum Garnet crystals doped with neodymium were grown by the Czochralski method and investigated. Hydrothermal etching method defined substructure of crystals and its relationship to defects. Hydrothermal method is established "edge effect" with growth sectors and on the borders of these sectors is an admixture of neodymium in YAG: Nd³⁺ crystals. We revealed three types of substructures: sectorial, cellular and sable. Two mechanisms of growth were identified: stratified (central region) and normal (periphery). We observed macroscopic inclusions of Yttrium Aluminate with a high content of neodymium impurities in the intermediate region in addition to the curved border sable. Yttrium aluminate captures the admixture of neodymium is greater than unity, resulting in the intermediate concentration quenching occurs. Thus the phenomenon of CTL needs to explain using the basis of the substructure and crystal growing method.

Keywords: Crystal, Yttrium Aluminum Garnet with neodymium (YAG: Nd³⁺), impurity, substructure, concentration quenching.

Введение

Кристаллы алюмоиттриевого граната Y₃Al₅O₁₂:Nd³⁺ обладают исключительным набором свойств, делающих их весьма подходящим материалом для твердотельных лазеров [1,10]. Они прозрачны в очень широкой спектральной области (0,2–5 мкм), механически прочны, обладают высокой лучевой устойчивостью, а по теплопроводности незначительно уступают только корунду Al₂O₃. Наиболее распространенными методами получения YAG:Nd³⁺ являются методы направленной кристаллизации (Чохральского, Бриджмена, горизонтальной направленной кристаллизации) при скоростях выращивания 0,1...5 мм/ч [8]. В настоящее время технология выращивания монокристаллов YAG:Nd³⁺ достаточно хорошо

разработана [3,7]. Однако основным способом выращивания монокристаллов граната в промышленном объёме является кристаллизация в расплаве из чистого растворителя (метод Чохральского). Хотя каждый из вышеперечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки.

Лазер на YAG:Nd^{3+} имеет низкий порог генерации. Таким образом, казалось, что этот материал идеально подходит для создания высокоэффективных лазеров. Однако по причине наличия концентрационного тушения люминесценции он не может быть использован для миниатюрных высокоэффективных лазеров. Чтобы понять причину, автор [9] Писаренко В. Ф. в своей статье рассмотрел процессы, проходящие в кристаллах, содержащих примеси ионов редкоземельных элементов, к которым принадлежит Nd^{3+} . Достаточно детально рассмотрел энергетические уровни иона Nd^{3+} . Оказалось, что энергетические уровни свободного иона неодима вырождены. В результате рассмотрения энергетических спектров иона Nd^{3+} в кристалле YAG:Nd^{3+} показана несущественность энергетических расстояний между всеми уровнями, поэтому ион Nd^{3+} оказывается возбуждённым с энергией, соответствующей уровням ${}^4\text{F}_{3/2}$. С этого уровня ион переходит на уровни ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, испуская при этом кванты света с длинами волн в диапазонах 1,6; 1,3; 1,06; 0,92 мкм соответственно (наиболее вероятным переходом является ${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{11/2}$). Наибольшее сечение приходится на переход ${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_{11/2}$, в разных кристаллах оно находится в интервале от 10^{-20} до 10^{-18} см² (в YAG: Nd^{3+} $7 \cdot 10^{-19}$ см²). Большие сечения переходов, быстрая релаксация по близлежащим уровням приводят к тому, что в кристаллах YAG: Nd^{3+} при небольших концентрациях неодима (меньше 10^{20} см⁻³) вероятность излучательного перехода с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ практически равно 1, а это обуславливает низкие пороги генерации лазерного излучения. С целью миниатюризации активного элемента необходимо иметь кристаллы с концентрациями активных частиц $\sim 10^{21}$ - 10^{22} см⁻³. В случае YAG:Nd^{3+} увеличение концентрации неодима выше 10^{19} см⁻³ приводит к резкому падению вероятностей излучательных переходов ${}^4\text{F}_{3/2}$ - ${}^4\text{I}_j$, означающее резкое повышение порога генерации и снижение КПД. Электронные состояния при таких концентрациях неодима практически не зависят от его концентрации в кристалле, поэтому явление концентрационного тушения люминесценции (КТЛ) [7] поясняет взаимодействием ионов Nd^{3+} между собой. Мы считаем, что явление КТЛ нужно объяснять, исходя из субструктуры и учитывая метод выращивания кристаллов.

Цель

Определить субструктуру кристаллов алюмоиттриевого граната, выращенного методом Чохральского, связав её с дефектностью, и объяснить явление концентрационного

тушения люминесценции исходя из субструктуры кристалла, выявленного методом гидротермального травления.

Материалы и методы исследования

Методом гидротермального травления выявлена субструктура кристаллов YAG:Nd^{3+} и определена взаимосвязь её с дефектностью.

Кристаллы YAG:Nd^{3+} выращены методом Чохральского, с выпуклым фронтом роста с разными углами при вершине в направлении близком к $[111]$ с максимальной концентрацией неодима в 1 ат. %. Образцы были вырезаны из цилиндрической були в виде плоскопараллельных пластин, перпендикулярных геометрической оси кристалла. Образцы подверглись гидротермальному травлению в КОН в автоклаве при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты исследования и их обсуждение

Гидротермальным методом установлено, что в кристаллах существует «эффект грани», где имеются сектора роста и по границам этих секторов располагается примесь неодима. Выявлены три вида субструктуры: секториальность, ячеистость и зонарность. Образец, вырезанный из кристалла, имеет хорошо развитое секториальное строение (рис.1), причём видимые сектора занимают до 30 % площади. Отчётливо просматривается зонарность плотностью $2,5 \cdot 10^3$ лин·см⁻¹. Границы зонарности в секторах роста параллельны границам центрального сектора (рис.2). По мере приближения к периферии кристалла (рис.3) границы зонарности для цилиндрической були принимают форму концентрических окружностей, при этом плотность границ увеличивается. На границе перехода от секториальной области к зонарной (рис.4) наблюдается искривление линий зонарности: они принимают волнообразную форму, появляется ячеистая субструктура.



Рис.1. Схематическое изображение секториальной, ячеистой и периферийной субструктуры кристалла YAG:Nd^{3+}

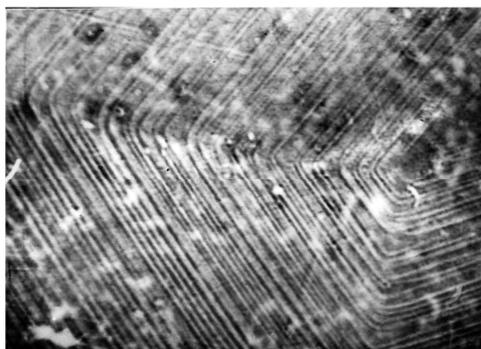


Рис.2. Центральная область

Увеличение в 700 раз



Рис.3. Переход к области периферии

Увеличение в 700 раз

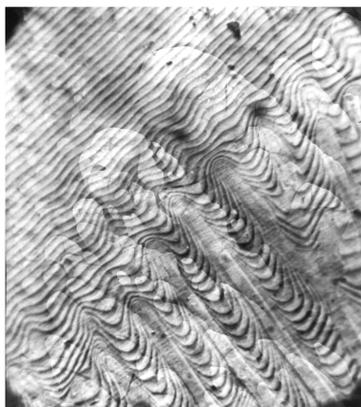


Рис.4. Граница перехода от секториальной области к зонарной, искривление линий зонарности. Увеличение в 700 раз

Установлено, что кристаллам $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ присущи два механизма роста: послойный в центральной области и нормальный на периферии, а между ними образуется

широкая промежуточная область, в которой $KПД > 1$, тогда как в центральной и периферии $KПД < 1$. В центральной области нарастание проходит наслаением по гранкам, в периферийной области – по нормальному механизму, а в средней области – путём ячеистого роста, что отражается на распределении примеси и совершенстве кристалла.

В случае кристаллизации веществ из расплавов большое значение для структуры кристаллов имеет критерий Джексона:

$$(1) \quad \alpha = \frac{L_m}{T_o \times R}$$

где L_m – молярная теплота кристаллизации; T_o – равновесная температура кристаллизации; R – газовая постоянная.

Если критерий $\alpha > 2$, растущие кристаллы даже при больших переохлаждениях сохраняют полногранную форму, они имеют достаточно крупные участки, образованные плотноупакованными гранями. Если $\alpha < 2$, поверхность растущих кристаллов оказывается неровной, сами кристаллы даже при весьма малых переохлаждениях приобретают сложную форму, определяемую неоднородным распределением в окружающем переохлажденном расплаве температуры и примесей. Формула (1) для разных значений α иллюстрируется рис.5.

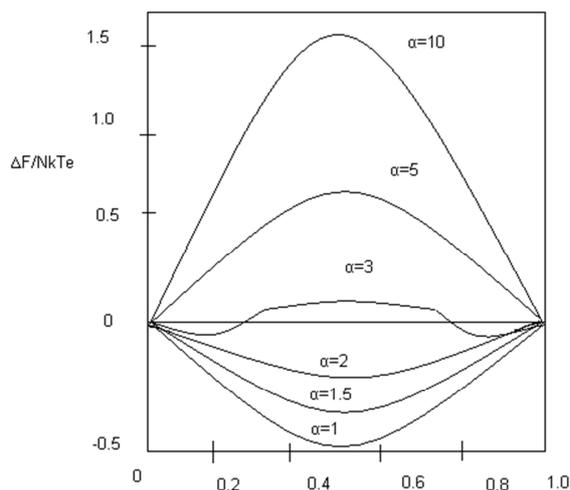


Рис.5. Зависимость относительной свободной энергии фазовой границы от доли x поверхностных узлов, занятых атомами

У кристаллов YAG, получаемых из расплава, согласно критерию Джексона [6] $\alpha = 3$, т.е. проявляются гранные и овальные формы роста. У кристаллов, выращенных способом Чохральского с выпуклым фронтом роста, на вершине конуса наблюдаются гранки, а в периферийной области поверхность конуса роста достаточно гладкая. От вершины конуса

распространяются в радиальном направлении «складки», занимая среднюю область фронта роста. Это находит отражение во внутреннем строении YAG [4].

В периферийной области границы зональности проходят параллельно боковой цилиндрической поверхности кристалла. Между центральной и периферийной областями располагается промежуточная, где помимо искривлённых границ зональности наблюдаются макроскопические включения алюмината иттрия со значительным содержанием примеси неодима. В работе Х. С. Багдосарова [2] приведены результаты исследования ячеистого строения YAG:Nd³⁺ спектрально-оптическим методом и рентгеновским микроанализом и установлено, что в ячеистой области помимо основной фазы YAG:Nd³⁺ имеется и другая – алюминат иттрия с повышенным содержанием неодима. Именно алюминат иттрия, имея отличную от кубической решётки структуру, захватывает примесь неодима больше единицы, и вследствие этого в промежуточной области происходит концентрационное тушение. Также уравнение *Пфанна* (2) является достаточно хорошим приближением для ориентировочных расчетов предельного распределения примеси неодима.

$$(2) \quad C = C_0 k_{eff} (1 - f)^{k_{eff} - 1}$$

Отметим, что коэффициент k_{eff} в реальности зависит от нескольких параметров:

$$(3) \quad k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-(V\delta/D)}}$$

где V – скорость роста кристалла, δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии примеси в расплаве.

В нашем случае выпуклого фронта роста распределение предельной примеси неодима будет осуществляться на периферии. Однако уравнение (2) не учитывает два механизма роста кристалла, и в промежуточной области, которая является переходной между ними, алюминат иттрия, присутствующий в ней, будет поглощать больше примеси, чем любая другая область.

Заключение

В кристаллах YAG:Nd³⁺ выявляются три вида субструктуры: секториальность, ячеистость и зональность. Секторы роста образуются путём нарастания по гранкам на свободной части растущей поверхности кристалла, а периферийная область связана с вынужденной формой роста, определяемой изотермой равновесия твёрдой и жидкой фаз. Ячеистость проявляется при переходе от секториальной области к периферийной, а зональность обусловлена периодическим распределением примеси. Алюминат иттрия

захватывает примесь неодима больше единицы, и вследствие – в промежуточной области происходит концентрационное тушение.

Для практических целей в лазерной технике используются только центральная и периферийные области кристаллов, т.к. промежуточная область отличается значительной дефектностью. Путём изменения осевого градиента температуры можно менять соотношение между центральной, периферийной и промежуточной областями, а следовательно, и полезный выход материала.

Список литературы

1. Багдасаров Х. С. Фотоиндуцированные эффекты и реальная структура кристаллов иттрий-алюминиевого граната / Х. С. Багдасаров, Н. Б. Болотина, В. Н. Калинин и др. // Кристаллография. – 1991. – Т.36, в.3. – С. 715–728.
2. Багдасаров Х. С. Исследование дислокационной структуры и оптических неоднородностей монокристаллов иттриево-алюминиевого граната / Х. С. Багдасаров, Л. М. Дедух, И. А. Жижейко и др. // Кристаллография. – 1970. – Т.15, в.1. – С. 334–341.
3. Багдасаров Х. С. // Ж. Всесоюз. хим. общества Д. И. Менделеева. – 1985. – Т.30, № 6. – С. 494–501.
4. Брызгалов А. Н. Зависимость субструктуры кристаллов алюмо-иттриевого граната от условий их выращивания / А. Н. Брызгалов, Э. Т. Эмирбеков, А. О. Иванов // Физика кристаллизации. – Калинин, 1981. – С. 70–73.
5. Драгошанская Т. И.. Физико-химическое исследование Y-Gd-гранатов: Дис... канд. хим. наук: 02.00.04. – Свердловск, 1981. – С. 174.
6. Джексон К. Основные представления о росте кристаллов. – М., 1968. – С.13.
7. Каминский А. А., Бутахин А. В., Александров К. С. и др. // Кристаллография. – 2002. – Т. 47, № 2. – С. 344–348.
8. Ковтун Г. П. Иттрий-алюминиевый гранат с неодимом: методы выращивания и свойства монокристаллов / Г. П. Ковтун, А. И. Кравченко, А. П. Щербань // Препринт ХФТИ. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2004. – С.16.
9. Писаренко В. Ф. Скандобораты редких земель – новые лазерные материалы // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 111–116.
10. Petrosyan A.G. Crystal growth of laser oxides in the vertical Bridgman configuration // J. Cryst. Growth. – 1994. – Vol. 139. – P. 372–392.

Рецензенты:

Викторов Валерий Викторович, д.х.н., профессор, профессор кафедры общей и теоретической физики ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», г. Челябинск.

Толчев Александр Васильевич, д.х.н., профессор, зав. кафедрой общетехнических дисциплин ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», г. Челябинск.

