

УДК 535.343.2

Механизм деградации лазерной среды на основе KCl:Li-кристаллов

Л. И. Брюквина, Э. Э. Пензина

Исследован механизм деградации активной лазерной среды на основе кристалла KCl:Li с $F_A(II)$ -центрами окраски на разных стадиях процесса длительного хранения. Сделан вывод о том, что на начальных стадиях отжига образуются коллоидные частицы лития и квази-металлические центры калия. В процессе длительного отжига в кристаллах образуются и доминируют смешанные калий-литиевые коллоиды.

PACS: 61.72.jn

Ключевые слова: щелочно-галоидные кристаллы, аддитивное окрашивание, термический отжиг кристаллов, лазеры на центрах окраски, термическая деградация лазерных сред.

Введение

Применение лазеров на $F_A(II)$ -центрах окраски в кристаллах KCl:Li в настоящее время актуально, так как они имеют широкополосную перестройку частоты генерации (2,75—2,95 мкм), низкий порог и узкую линию генерации; мощность излучения в непрерывном режиме достигает нескольких сотен милливольт [1, 2]. Недостатком этих лазерных сред является низкая термическая устойчивость активных центров, полоса поглощения которых полностью исчезает в процессе хранения кристалла при комнатной температуре (КТ) [3] и восстанавливается лишь после высокотемпературной кратковременной закалки. Конкретный механизм процесса деградации $F_A(II)$ -центров пока не установлен. В работе [3] отмечается, что одновременно с их исчезновением синхронно уменьшается концентрация U-центров, т. е. ионов водорода в анионных узлах решетки — H_a^- , являющихся продуктами распада ионов гидроксила при аддитивном окрашивании. Полоса поглощения этих центров лежит в диапазоне 211—216 нм [4—6]. Как правило, ионы гидроксила в небольшом количестве входят в щелочно-галоидные кристаллы в процессе выращивания. Авторы предположили, что низкая стабильность U- и $F_A(II)$ -центров окраски может быть обусловлена процессом накопления в кристалле по мере хранения комплексов лития с

водородом. Другой эффект, вызванный длительным отжигом кристаллов при КТ и обнаруженный авторами [3], — появление широкой бесструктурной полосы с максимумом при 500 нм.

Недавно подобная полоса с максимумом при 496 нм наблюдалась также в работах [7, 8] в спектре поглощения кристалла KCl:Li (1 мол. %), отожженного при 470 К в течение 90 мин. Одновременно исчезала полоса поглощения $F_A(II)$ -центров.

Согласно данным работы [7], полоса при 496 нм обусловлена поглощением смешанных коллоидов K^+Li^+ . В работах [7, 8] не содержится информации о полосах поглощения в области короче 275 нм, где проявляются H_a^- , а также кислородные продукты распада ионов гидроксила при аддитивном окрашивании, неконтролируемое количество которых обычно содержится в выращенном кристалле. Однако в присутствии гидроксила и продуктов его распада процесс коллоидообразования идет более интенсивно [9—11].

Авторы работ [5, 12—16] пришли к выводу о том, что при аддитивном окрашивании кристалла KCl диссоциация ионов OH^- — процесс малоэффективный. Согласно данным работы [17], в кристаллах KCl:OH он играет существенную роль в образовании стабильных заряженных F-агрегатных центров.

Цель исследования — выяснение причин деградации лазерных $F_A(II)$ -центров с течением времени при комнатной температуре в кристаллах KCl:Li и установление природы и механизмов образования центров, сохраняющихся в отожженном кристалле, в том числе центров с полосой около 500 нм, природу которых недавно попытался установить автор работ [7, 8].

Методика и результаты эксперимента

Авторы исследовали кристаллы KCl:Li (1 мол. %) с малым содержанием ионов гидроксила, аддитив-

Брюквина Любовь Ильинична, старший научный сотрудник.

Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН.

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 130А.

Тел. (395-2) 51-21-60. E-mail: baikal@ilph.irk.ru

Пензина Эмилия Эдуардовна, ведущий научный сотрудник.

Иркутский государственный университет.

Россия, 664003, г. Иркутск, Бульвар Гагарина, 20.

Тел. (395-2) 33-21-54. E-mail: penzina@api.isu.ru

Статья поступила в редакцию 23 сентября 2010 г.

но окрашенные в парах калия и затем подвергнутые длительному отжигу при КТ. Установление механизма деградации данной лазерной среды проводилось путем изучения термохимических реакций с участием таких дефектов, как Li^+ , H_a^- , O^2-V_a^+ и F-центры.

Кристаллы были выращены методом Чохральского в атмосфере аргона с добавлением в расплав от 0,1 до 2 мол. % LiCl. Аддитивное окрашивание производилось в парах калия при температуре 890 К. Спектры ИК-поглощения измерялись с помощью Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 при КТ и Фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR при 4,2 К. В видимой области спектры поглощения измерялись с помощью спектрометра UV VIS Perkin Elmer Lambda 35 при КТ. Толщина образцов равнялась 2 мм.

Длительно (несколько лет) отожженные при КТ кристаллы подвергались следующим термическим воздействиям:

высокотемпературный кратковременный отжиг при 720, 770 или 820 К с последующей быстрой закалкой;

низкотемпературный отжиг при КТ в течение одного месяца после отжига при 720 К и закалки.

В инфракрасных (ИК) спектрах всех образцов длительно хранящихся кристаллов характерная полоса поглощения в области $3400\text{—}3800\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями ионов гидроксила, не была нами зафиксирована ни при КТ, ни при 4,2 К. В видимой части спектра наблюдается одна широкая полоса с максимумом около 500 нм (рис. 1, кривая 1). В результате кратковременного отжига при 820 К она исчезает, и одновременно возникают полосы поглощения U-центров с максимумом при 215 нм и F-центров с максимумом при 565 нм (кривая 2). U-центры проявляются и в ИК-спектре, измеренном нами при 4,2 К, в котором присутствует полоса при $501,4\text{ см}^{-1}$, им принадлежащая [18], с полушириной $2,17\text{ см}^{-1}$. Отметим, что, как нами установлено, параметры широкой полосы с максимумом около 500 нм (положение максимума и полуширина) не зависят от температуры в интервале 4,2—300 К, что свидетельствует об ее коллоидной природе.

На рис. 2 показан результат отжига при 720 К с последующей закалкой кристалла, длительно хранившегося при КТ. В исходном, длительно хранившемся кристалле наблюдаются небольшая по интенсивности U-полоса (при 212 нм) и широкая полоса с максимумом при 522 нм (кривая 1). После кратковременного высокотемпературного отжига существенно возрастает интенсивность полосы H_a^- -центров (ее максимум смещается к 215 нм), на спаде U-полосы появляется полоса с максимумом при 252 нм (кривая 2), а также поло-

сы F- и F_2 -центров. Сдвиг максимума коллоидной полосы [7, 8] в длинноволновую сторону обусловлен перекрытием ее с полосой поглощения F-центров либо укрупнением металлических частиц [19—22].

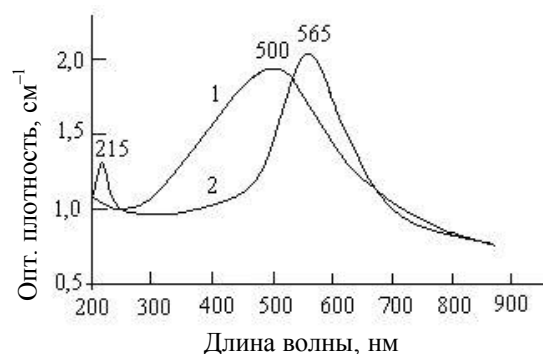


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла KCl:Li (1 мол. %), измеренные при КТ после продолжительного низкотемпературного отжига (кривая 1) и последующего отжига при 820 К в течение 2 мин (кривая 2)

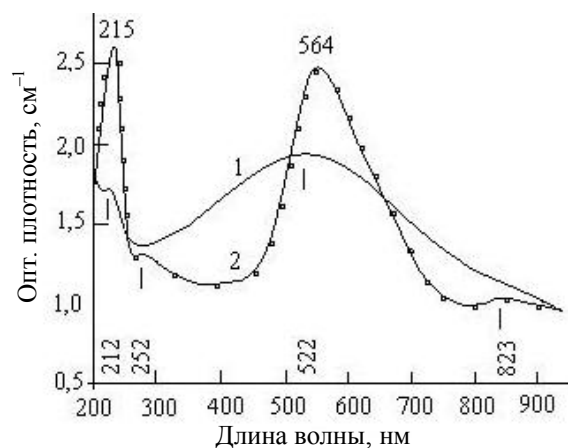
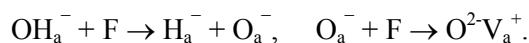


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла KCl:Li (1 мол. %), измеренные при КТ после продолжительного хранения при КТ (кривая 1) и последующего отжига при 720 К в течение 2 мин (кривая 2). Толщина кристалла 2 мм

Что касается полосы при 252 нм, то она, очевидно, обусловлена кислородными продуктами распада гидроксила. Диполи O^2-V_a^+ , согласно [3], при аддитивном окрашивании создаются в результате взаимодействия OH_a^- ионов с F-центрами по следующему двухступенчатому механизму:



Спектр поглощения одиночных диполей содержит полосы при 175, 215, 285 и 439,7 нм (78 К) [12]. Можно предположить, что полоса 252 нм обусловлена такими диполями, а ее сдвиг в коротковолновую сторону есть результат сильного перекрытия ее U-полосой. Полоса 215 нм также, видимо, скрыта полосой водородных центров, а самая длинноволновая полоса при 439,7 нм не проявляется ввиду ее малой интенсивности (она примерно в 5 раз менее интенсивна, чем полоса

285 нм). Как известно [23], диполи кислород—вакансия подвижны и при длительном низкотемпературном отжиге образуют пары диполей (димеры) и более сложные комплексы вплоть до выделения фазы K_2O [12]. Поглощение зерен K_2O лежит при 302 нм, и возможно, что оно перекрыто коллоидной полосой (кривая 1). Фаза K_2O при температуре выше 680 К растворяется в решетке кристалла, и вновь появляются одиночные диполи, что и наблюдается в эксперименте (кривая 2).

На рис. 3 представлены спектры кристалла $KCl:Li$ (1 мол. %), подвергнутого последовательно трем видам термического воздействия, а именно: длительному низкотемпературному отжигу (кривая 1, подобная кривой 1 на рис. 1), кратковременному высокотемпературному отжигу (кривая 2) и относительно кратковременному (один месяц) отжигу при КТ (кривая 3). Отличие эксперимента в том, что 2-й и 3-й отжики осуществлялись на свету. В результате спектр 2 кроме U-полосы содержит дублет полос $F_A(II)$ -центров при 574 нм ($\sigma \rightarrow \rho_z$) и 622 нм ($\sigma \rightarrow \rho_x, \rho_y$). Интерес представляет спектр 3, в котором проявились новые полосы с максимумами при 462 и 600 нм, а коллоидная полоса при 502 нм отсутствует.

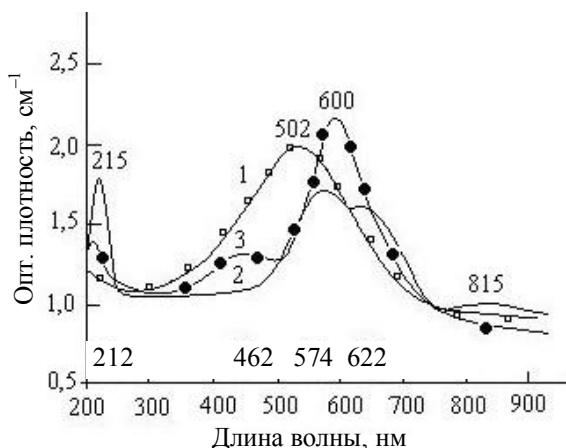


Рис. 3. Спектры поглощения кристалла $KCl:Li$ (1 мол. %), измеренные при КТ после длительного отжига при КТ (кривая 1), последующего кратковременного отжига при 770 К в течение 10 мин (кривая 2) и после хранения при КТ в течение одного месяца (кривая 3)

Обсуждение результатов

Известно, что термическая коагуляция F-центров приводит к появлению коллоидных частиц калия. Согласно мнениям авторов многих работ [9—11], в которых исследовались коллоиды калия, их полоса поглощения имеет максимум при 730 нм. Эта полоса не наблюдается в спектрах длительно отожженных при КТ кристаллов. В этой связи большой интерес представляет работа [24], авторами которой в аддитивно окрашенных кри-

сталлах $KCl:OH$ (1 %) обнаружено преобразование квазиметаллических центров (КМЦ) большого размера, поглощающих в полосе с максимумом при 710—720 нм, в КМЦ меньшего размера с поглощением около 600—620 нм. Преобразование центров наблюдалось в результате нагревания кристалла до 250 °С. Очевидно, что в наших кристаллах в результате отжига кристалла при КТ в течение одного месяца (см. рис. 3, кривая 3) такие мелкоразмерные коллоидные частицы также появляются. Таким образом, мы полагаем, что полоса поглощения при 600 нм обусловлена мелкими коллоидальными частицами калия.

Относительно новой полосы с максимумом при 462 нм можно сказать, что она не является одной из полос, принадлежащих одиночным диполям $O^{2-}V_a^+$, поскольку в спектре 3 практически отсутствуют другие, во много раз более интенсивные полосы поглощения данных дефектов. Можно предположить, что эта полоса связана с литиевыми коллоидными частицами небольших размеров. Наиболее полная информация о коллоидах лития имеется по кристаллам LiF . Так, в работе [25] в нейтронно-облученных кристаллах LiF автор наблюдал окрашенные области кристалла, в спектре которых присутствовали коллоидные полосы при 462, 487, 515 и 525 нм. Автор работы [26] провел детальный расчет коэффициентов ослабления и рассеяния света коллоидными частицами лития разного диаметра (от 0 до 60 нм) в облученном кристалле LiF и показал, что кривая ослабления имеет максимум при 470 нм для мелких частиц (диаметр порядка 5 нм). Рассчитанные и экспериментально полученные значения длин волн в максимумах и полуширины полос ослабления света в системе $LiF—Li$ хорошо согласуются. Показано, что положение максимума поглощения коллоидных частиц лития существенно зависит от их размера: при диаметре 20 нм — 480 нм, а при диаметре 40 нм — около 560 нм. В работе [27] в спектрах поглощения нейтронно-облученных и отожженных кристаллов $LiF:OH$ наблюдалась полоса с максимумом при 490 нм, которая, по мнению авторов, имеет коллоидное происхождение. Указано, что спектральное положение полосы совпадает со значением максимума для литиевых коллоидных частиц, рассчитанным по теории Дойля.

Таким образом, полосу с максимумом при 462 нм можно идентифицировать как принадлежащую квазиметаллическим или металлическим центрам лития, образующимся в процессе низкотемпературного отжига аддитивно окрашенного кристалла $KCl:Li$. Можно заключить, что на начальных стадиях образования смешанных $K^\circ—Li^\circ$ коллоидов существуют раздельно как литиевые, так и калие-

вые КМЦ. Условием для создания литиевых КМЦ является наличие $F_A(II)$ -центров, а для калиевых КМЦ требуются F_2 - и более крупные агрегатные центры.

Эффект исчезновения H_a^- -центров при длительном отжиге кристалла при КТ, очевидно, обусловлен их взаимодействием с подвижными при КТ дефектами, каковыми являются одиночные диполи $O^2V_a^+$ по реакции $H_a^- + O^2V_a^+ \rightarrow OH^- + 2F$. Ионы гидроксила имеют полосу поглощения при 204 нм с силой осциллятора, равной 0,102 [28], тогда как полоса поглощения H_a^- -центров при 215 нм имеет силу осциллятора 0,74, т. е. семикратно превышает значение для OH^- полосы. В этом случае увеличение интенсивности последней при распаде U-центров незначительно, хотя и просматривается. Эта реакция, обратная распаду гидроксила при аддитивном окрашивании, объясняет исчезновение U-полосы при длительном отжиге при КТ.

Возможно также, что исчезновение U-центров связано с их взаимодействием с мигрирующими катионами лития [1], в результате которого могут возникать нестабильные заряженные центры LiH^+ [29]. При захвате электрона они превращаются в стабильные молекулы LiH при длительном хранении кристалла. При высокотемпературном отжиге они могут взаимодействовать с молекулами Cl_2 по реакции:



О наличии молекул галогена при создании центров окраски хорошо известно. Например, в работе [30] говорится о наличии наноразмерных пузырей галогена и, одновременно, металлических коллоидов в кристаллах с центрами окраски. Температура реакции совпадает с температурой проводимых отжигов. В соответствии с этой реакцией происходит восстановление Li^+ и Cl^- в узлах решетки и восстановление U-центров.

Заключение

В проведенных экспериментах обнаруживается многостадийность процесса длительного старения при КТ кристаллов $KCl:Li$ с лазерными $F_A(II)$ -центрами окраски. Дефекты, ответственные за обнаруженные полосы поглощения при 600 и 462 нм, являются промежуточными продуктами ранних стадий деградации, когда формируются квазиметаллические и металлические частицы калия и лития малого размера (5—30 нм). Их появление вызвано процессами миграции и агрегации F-центров. Распад $F_A(II)$ -центров приводит к появлению катионов лития, способных ввиду их малых раз-

меров и нецентрального положения в катионном узле [31] выходить в междоузлия, мигрировать и образовывать литиевые коллоидные частицы. Конечным продуктом продолжительного отжига, очевидно, и являются смешанные калий-литиевые коллоиды, дающие очень широкую полосу поглощения при 500 нм. Такая модель была предложена автором работы [7] при интерпретации полосы поглощения при 496 нм в спектре кристалла $KCl:Li$, отожженного при 200 °С в течение 1,5 ч.

С помощью кратковременного высокотемпературного отжига и последующей закалки кристалла концентрация лазерных $F_A(II)$ -центров восстанавливается при полном восстановлении эффективности генерации лазерной среды, что свидетельствует о термостимулированном распаде коллоидных и квазиколлоидных частиц щелочных металлов.

Литература

1. Mollenauer L. F., Olson D. H. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. No. 8. P. 3109.
2. Баев В. М., Дубов В. П., Куреев А. Н. и др. // Квант. электрон. 1986. Т. 13. № 8. С. 1708.
3. Брюквин В. В., Пензина Э. Э., Раджабов Е. А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. № 4. С. 927.
4. Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. N. // Phys. Rev. V. 104. No. 3. P. 599.
5. Eitel H. W., Patterson D. A. // Ibid. 1958. V. 112. No. 4. P. 1112.
6. Martienssen W. // Z. Phys. 1952. V. 131. No. 4. P. 488.
7. Okada T. // J. Phys. Soc. Japan. 2006. V. 75. No. 9. P. 094705.
8. Okada T. // Phys. Stat. Sol. (c). 2007. V. 4. No. 3. P. 723.
9. Compton W. D. // Phys. Rev. 1957. V. 107. No. 5. P. 1271.
10. Doyle W. // Proc. Phys. Soc. 1960. V. 75. No. 5. P. 649.
11. Chinnusamy M., Ramasamy S., Nagarajan T., Murti Y. V. G. S. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. No. 1. P. 77.
12. Fischer F., Gründig H., Hilsch R. // Z. Phys. 1966. V. 189. No. 1. P. 79.
13. Fischer F., Gründig H. // Ibid. 1965. V. 184. No. 3. P. 299.
14. Paul J. L., Scott A. B. // Phys. Stat. Sol. (b). 1972. V. 52. No. 2. P. 581.
15. Lehmann G., Coker E. H., Scott A. B. // J. Sol. St. Chem. 1972. V. 4. No. 2. P. 243.
16. Wandt D., Gellerman W., Lüty F., Welling H. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. No. 3. P. 864.
17. Соболев Л. М., Брюквин В. В., Парфианович И. А., Пензина Э. Э. // Опт. и спектр. 1984. Т. 57. № 5. С. 956.
18. Fritz B., Groß U., Bäuerle D. // Phys. Stat. Sol. 1965. V. 11. No. 1. P. 231.
19. Savostianova M. // Z. Phys. 1930. V. 64. No. 3, 4. P. 262.
20. Mie G. // Ann. Phys, (Leipzig). 1908. V. 25. No. 3. P. 377.
21. Scott A. B., Smith W. A., Thomson M. A. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. No. 8. P. 757.
22. Pringsheim P. // Z. Phys. 1953. V. 136. No. 5. P. 573.
23. Gümmer G. // Ibid. 1968. V. 215. No. 3. P. 256.
24. Барда Н. Г., Глауберман А. Е., Ракитянская О. Ф. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 5. С. 1231.
25. Kubo K. // J. Phys. Soc. Japan. 1963. V. 18. No. 11. P. 1703.
26. Радченко И. С. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 7. С. 1829.

27. Политов Н. Г., Ворожейкина Л. Ф. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 2. С. 343.

28. Rühenbeck C. // Z. Phys. 1967. V. 207. No. 5. P. 446.

29. Joosen W., Zhou J. F., Goovaerts E., Schoemaker D. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. No. 10. P. 6709.

30. Dubinko V. I., Vainshtain D. I., Hartog H. W. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2005. V. B 228. No. 1—4. P. 304.

31. Baldachini G., Grassano U. M., Scasso A., Somma F. // Physica Scripta. 1988. V. 37. No. 3. P. 381.

Degradation mechanism of a laser media on the base of the KCl:Li-crystals

L. I. Bryukvina

Irkutsk Division of the Institute of Laser Physics, 130A Lermontova str., Irkutsk, 664033, Russia

E-mail: baikal@ilph.irk.ru

E. E. Penzina

Irkutsk State University, 20 Gagarin Blvd., Irkutsk, 664003, Russia

E-mail: penzina@api.isu.ru

The degradation mechanism of a laser-active media on the base of the KCl:Li-crystals with $F_A(II)$ color centers during different stages of annealing has been studied. It is demonstrated that the lithium colloids and quasi-metal potassium centers are appeared at first stages of annealing. In the process of prolonged annealing, the mixed K—Li colloids are created and predominated in the crystals.

PACS: 61.72.jn

Keywords: alkali-halide crystals, additive coloration, thermal annealing of crystals, lasers on color centers, thermal degradation of a laser media.

Bibliography — 31 references.

Received September 23, 2010