

## Wzrost i charakteryzacja monokryształów SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> wysoko domieszkowanych jonami kobaltu

S.M. Kaczmarek<sup>1</sup>, M. Berkowski<sup>2</sup>, J. Fink-Finowicki<sup>2</sup>, M. Kwaśny<sup>1</sup>, M. Palczewska<sup>3</sup>,  
S. Warchol<sup>4</sup>

1 – Instytut Optoelektroniki WAT, Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,

2 – Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

3 – Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

4 – Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Dorodna 16, 05-950 Warszawa

### Streszczenie

Opisano warunki otrzymania monokryształów SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> metodą Czochralskiego domieszkowanych kobaltem o koncentracji kobaltu w roztopie 0.15mol.%, 0.3mol.%, 2mol.% i 3mol.% w stosunku do galu. Przedstawiono wyniki badań widm absorpcji i EPR tych kryształów pod kątem analizy stanu walencyjnego domieszki i miejsca, gdzie podstawia się ona w sieci SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Stwierdzono, że kobalt podstawia się w tym kryształach w postaci Co<sup>2+</sup> w położeniach o symetrii oktaedrycznej. Walencyjność 3+ można uzyskać poprzez naświetlanie kryształu kwantami gamma, elektronami, protonami i wygrzewanie w atmosferze utleniającej oraz kodomieszkowanie np. V<sup>5+</sup>.

### Abstract

Cobalt doped SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> single crystals have been grown by the Czochralski method in a pure nitrogen atmosphere and by a floating zone method with optical heating in air. Starting concentrations of Co in the melt were: 0.15, 0.3, 2 and 3 mol.% with respect to Ga by the Czochralski method whereas 2 and 4 mol.% by the floating zone method. Crystals with 20 mm diameter were pulled from a 40 mm diameter iridium crucible on <001> oriented seeds. Absorption and ESR spectra were analyzed with the aim of define of oxidation state and site of cobalt ions. It was stated that cobalt 2+ substitute octahedral sites, which is rather not expected result. 3+ state one can obtain by irradiation with  $\gamma$ -rays, electrons, protons, annealing at oxidizing atmosphere or codoping with e.g. V<sup>5+</sup>.

### 1. Wstęp

Kryształy SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (SLGO) należą do rodziny podwójnych galatów metali alkalicznych i ziem rzadkich. Jest to związek tetragonalny (grupa przestrzenna – P-42<sub>1</sub>m, D<sup>3</sup><sub>2d</sub>) o strukturze gelenitu (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>). Parametry komórki elementarnej SLGO są:  $a=0.8058$  nm oraz  $c=0.5333$  nm.

Kryształy gelenitów takich jak BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (BLGO) [1], SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, SrGdGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (SGGO) były otrzymywane jako potencjalne matryce laserowe [2, 3]. Dla zastosowań laserowych domieszkowano je neodymem [4], prazeodymem [5] i chromem [6].

Wysoko domieszkowane (do 10 at.%) monokryształy SLGO:Nd<sup>3+</sup> z powodzeniem wykorzystano jako matrycę laserową [4]. Z uwagi na znacząco duży, w porównaniu z kryształem Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd, obszar występowania pojedynczego impulsu, laser SLGO:Nd może znaleźć, większe niż YAG:Nd<sup>3+</sup>, zastosowanie w laserowych układach znakowania [4]. Parametry lasera SLGO:Pr<sup>3+</sup> są zdecydowanie gorsze (wyższa progowa energia generacji, mniejsza sprawność różniczkowa i mniejsze wartości energii wyjściowej) od YAG:Pr. Ponadto możliwe do wprowadzenia koncentracje Pr nie są zbyt wysokie (1at.%) [5].

Podobna sytuacja ma miejsce dla kryształu SLGO:Cr<sup>3+</sup>, czy SGGO:Cr<sup>4+</sup> gdzie maksymalna koncentracja domieszki (Cr<sup>3+</sup>) może osiągnąć zaledwie 0.15at.% [6].

Zainteresowanie kryształami domieszkowanymi jonami metali przejściowych związane jest z ich potencjalnym zastosowaniem jako materiałów dla laserów przestrajalnych jak również jako materiałów na pasywne modulatory. Kierując się sukcesem szafiru domieszkowanego jonami tytanu, cała uwaga została skierowana na trójwartościowy chrom zlokalizowany w słabym polu krystalicznym [7], czterwartościowy chrom [8], czterwartościowy wanad [9] oraz jony kobaltu [10].

W przypadku materiałów domieszkowanych Nd<sup>3+</sup> i Pr<sup>3+</sup> domieszka podstawia się w kryształach SLGO w miejsce La<sup>3+</sup>, zaś w przypadku Cr<sup>3+</sup>, w miejsce Ga<sup>3+</sup> (symetria tetraedryczna). Przy domieszkowaniu jonami metali przejściowych zastanawia bardzo mała koncentracja chromu, którą można wprowadzić do kryształu SLGO. Może to być związane z faktem, że chrom wchodzi do tego kryształu w postaci Cr<sup>3+</sup> ale i Cr<sup>2+</sup>. Jak wynika z badań przeprowadzonych w pracy [6], chromu w stanie ładunkowym 2+ może być nawet 50% całkowitej ilości chromu wprowadzonego do kryształu. Takie jony jak V, Co mają silną tendencję do tworzenia mieszanych systemów walencyjnych (V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>; Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) nawet wtedy, gdy wprowadza się pewną ilość jonów kompensujących ładunek w celu uzyskania stanu jednawalencyjnego [11]. W matrycach, które mają oktaedryczne i tetraedryczne miejsca w sieci gdzie mogą podstawiać się domieszki aktywne, np. w granatach, luminescencja jonów o symetrii oktaedrycznej jest reabsorbowana przez jony o symetrii tetraedrycznej. Ponadto luminescencja metali przejściowych czasami jest całkowicie gaszona w wielu matrycach [12], a mechanizm za to odpowiedzialny nie jest dotąd znany.

Celem pracy jest otrzymanie wysoko domieszkowanych kobaltem kryształów SLGO:Co, określenie ich właściwości optycznych (absorpcja, luminescencja), jak również określenie przy pomocy badań EPR oraz poprzez wygrzewanie i naświetlanie tych kryształów kwantami gamma i protonami, stopnia utlenienia jonów kobaltu.

## 2. Warunki eksperymentu

### 2.1. Warunki wzrostu monokryształów SLGO: Co

Monokryształy SLGO:Co otrzymano metodą Czochralskiego w atmosferze azotu, zawierającej 1 obj. % tlenu. Stosowano tygiel irydowy o średnicy  $\phi = 40$  mm. Kryształy otrzymywano na zarodkach zorientowanych wzdłuż kierunku  $\langle 001 \rangle$  z prędkością wzrostu malejącą od 2.2 do 1 mm/h przy wzroście koncentracji kobaltu w roztopie.

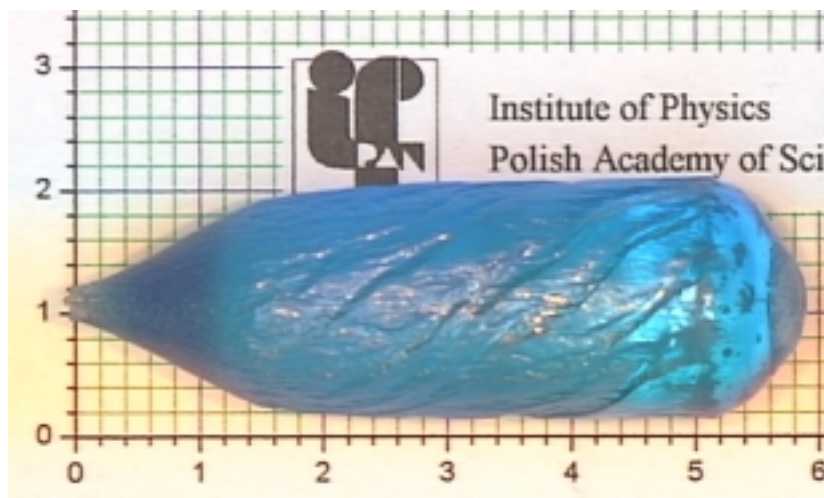
Jako materiały wyjściowe do krystalizacji użyte zostały wysokiej czystości węglany SrCO<sub>3</sub> (4N5) i tlenki La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5N), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5N), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3N). Składy wyjściowe do krystalizacji obliczone zostały na podstawie znajomości składu topiącego się kongruentnie t. zn. Sr<sub>1.04</sub>La<sub>0.935</sub>Ga<sub>3.02</sub>O<sub>7-8</sub>, a koncentracje domieszki kobaltu w składzie wyjściowym określone w stosunku do galu wynosiły odpowiednio: 0.15% (P1), 0.3% (P2), 2% (P3) oraz 3 % mol. (P4). Uzyskano monokryształy o średnicy około  $\phi = 20$  mm, i długościach do L = 60 mm w kolorze niebieskim tym ciemniejszym im wyższa była koncentracja domieszki. W kryształach o najwyższej koncentracji kobaltu zaobserwowano w obszarze rdzenia wytrącenie w postaci plamki o średnicy około 1 mm propagujące się wzdłuż kierunku wzrostu. Wytrąceń tego typu nie obserwowano w kryształach o niższych koncentracjach domieszki.

Rysunek 1 przedstawia zdjęcie monokryształu SLGO:Co o koncentracji jonów kobaltu 0.3 % mol.

### 2.2. Źródła naświetlań

Zastosowano źródło kwantów gamma <sup>60</sup>Co (ICHTJ Warszawa) o wydajności 1.5 Gy/s, dawki od 10<sup>4</sup> do 10<sup>5</sup> Gy. Do naświetlania protonami wykorzystano cyklotron C-30 (IPJ Świerk).

Średnia energia protonów wynosiła około 21 MeV a strumienie protonów zmieniały się do wartości  $2 \cdot 10^{14}$  protonów/cm<sup>2</sup>.



Rys. 1. Zdjęcie monokryształu Co:SLGO o koncentracji kobaltu równej 0.3 mol. %

Fig. 1. Co:SLGO single crystal with Co concentration of 0.3mol.%

### 2.3 Badania spektroskopowe

Próbki monokryształów SLGO:Co domieszkowane Co o koncentracji 0.15mol.% (P1), 0.3mol.% (P2), 2mol.% (P3) i 3mol.% (P4), o wymiarach 7\*7\*1 mm cięto prostopadle do osi wzrostu w płaszczyźnie (111). Po polerowaniu optycznym obu stron próbek mierzono ich transmisję przed i po naświetleniu kwantami gamma i protonami przy pomocy spektrofotometru LAMBDA-900, firmy Perkin-Elmer. Następnie liczono absorpcję i dodatkową absorpcję, spowodowaną przez napromieniowanie, z następującej relacji:

$$\Delta K(\lambda) = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (1)$$

gdzie:  $\lambda$  – długość fali,  $d$  – grubość próbki,  $T_1$  i  $T_2$  – transmisje przed i po procesie naświetlenia, odpowiednio.

Widmo fluorescencji otrzymano przy pomocy źródeł laserowych 442, 530 i 630 nm..

### 2.4 Badania EPR

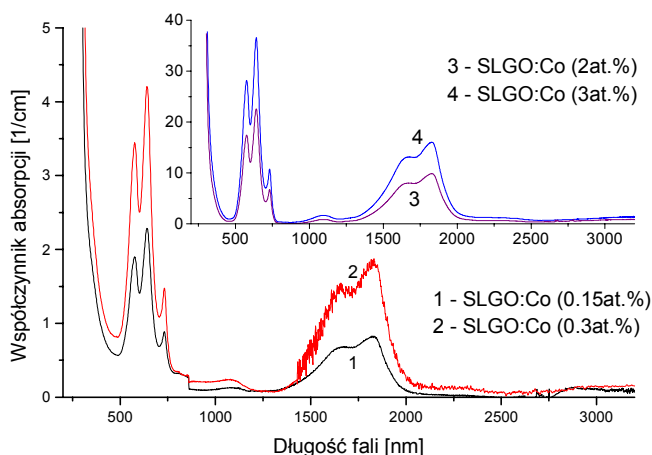
Próbki o rozmiarach 4\*4\*2 mm mierzono przy pomocy spektrometru BRUKER ESP-300 (pasmo X). Spektrometr wyposażony był w kriostat helowy typu ESR-900 Oxford Instruments. Linie EPR obserwowano przed i po naświetleniu próbek kwantami gamma dawką  $10^5$  Gy w zakresie temperatur od 6 to 15 K, moc mikrofalowa zmieniała się od 0,002 do 200 mW.

## 3. Wyniki

### 3.1. Absorpcja i luminescencja

Widma absorpcyjne badanych kryształów P1... P4 przedstawiono na rysunku 2. Krawędź absorpcji podstawowej tego kryształu przypada na długość fali 255-295 nm, w zależności od koncentracji kobaltu. Na rysunku tym widać wyraźnie przejścia w jonach kobaltu dla długości fal: 576nm, 641nm, 731nm, 1105nm, 1679nm oraz 1831nm. Z analizy diagramów Tanabe-Sugano wynika, że trzy silne pasma absorpcji pomiędzy 500 i 800 nm mogą być związane z jonem  $\text{Co}^{2+}$  (węzeł wysokopolowy) w otoczeniu oktaedrycznym i odpowiadają przejściom

między stanami  ${}^2T_1$ ,  ${}^2T_2$  i  ${}^2T_1$  ( $Co^{2+}$ ) lub  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  ( $Co^{3+}$  - 731nm). Jeśli chodzi o absorpcję 1500 - 2000 nm to może być ona związana zarówno z jonem  $Co^{2+}$  jak i  $Co^{3+}$  w położeniu oktaedrycznym (w obu przypadkach w węzłach niskopółowych), i odpowiadać odpowiednio przejściom  ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$  ( $Co^{2+}$ ) albo  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  ( $Co^{3+}$ ) [12]. Pasma z maksimum dla 1105 nm jest to spinowo zabronione przejście  ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_1$  i  ${}^4T_1 \rightarrow {}^2T_2$ . Przyjęcie wersji, że jony domieszki znajdują się w otoczeniu tetraedrycznym, prowadzi do wniosku, że zmierzone pasma absorpcji opisują stany o mieszanej wartościowości Co (2+ i 3+).

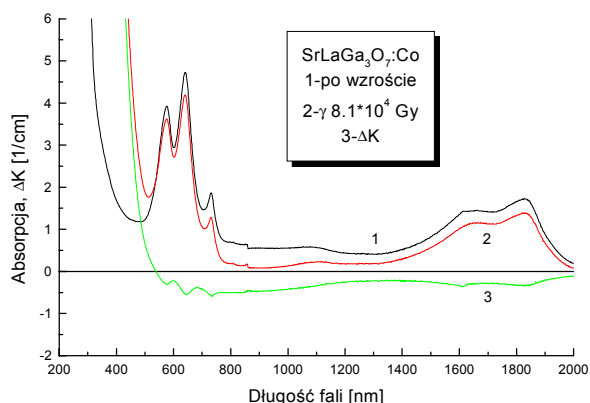


Rys. 2. Absorpcja monokryształów Co: SLGO: P1 – 0.15mol.% (1), P2 - 0.3mol.% (2), P3 – 2mol.% (3) oraz P4 – 3mol.% (4)

Fig. 2. The absorption of : P1 – 0.15mol.% (1), P2 - 0.3mol.% (2), P3 – 2mol.% (3) oraz P4 – 3mol.% (4) Co:SLGO single crystals

Kryształ SLGO:Co (P2) pobudzony laserami o długościach fali 442 i 530nm daje szerokie widmo emisji z maksimum dla około 620 nm. Nie jest to jednak emisja pochodząca z jonów kobaltu.

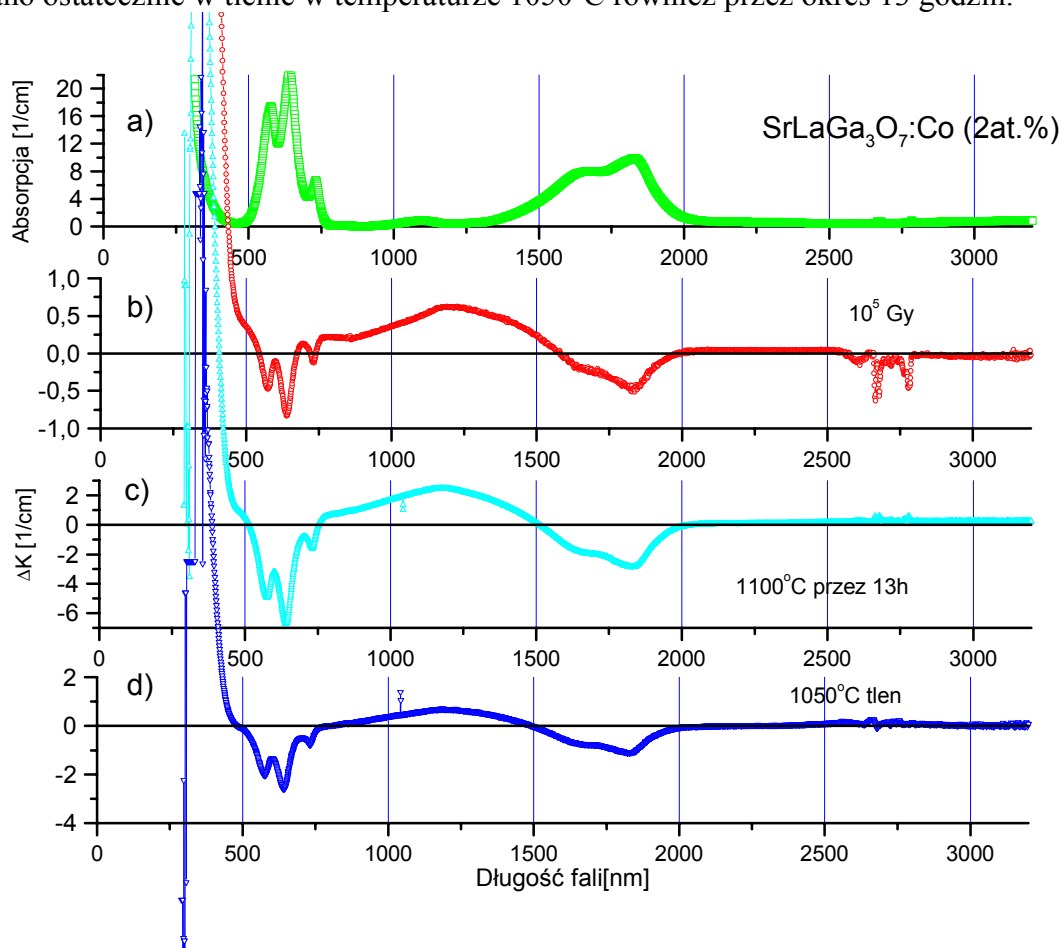
Pobudzenie kryształów SLGO:Co laserem o długości fali 630 nm daje podobny obraz – brak świecenia jonów Co.



Rys. 3. Absorpcja kryształu P2 przed (1) i po naświetleniu kwantami gamma (2) dawką  $8.1 \cdot 10^4$  Gy oraz dodatkowa absorpcja (3)

Fig. 3. The absorption of P2 single crystal before (1) and after g-irradiation (2) with a dose of  $8.1 \cdot 10^4$  Gy and additional absorption (3)

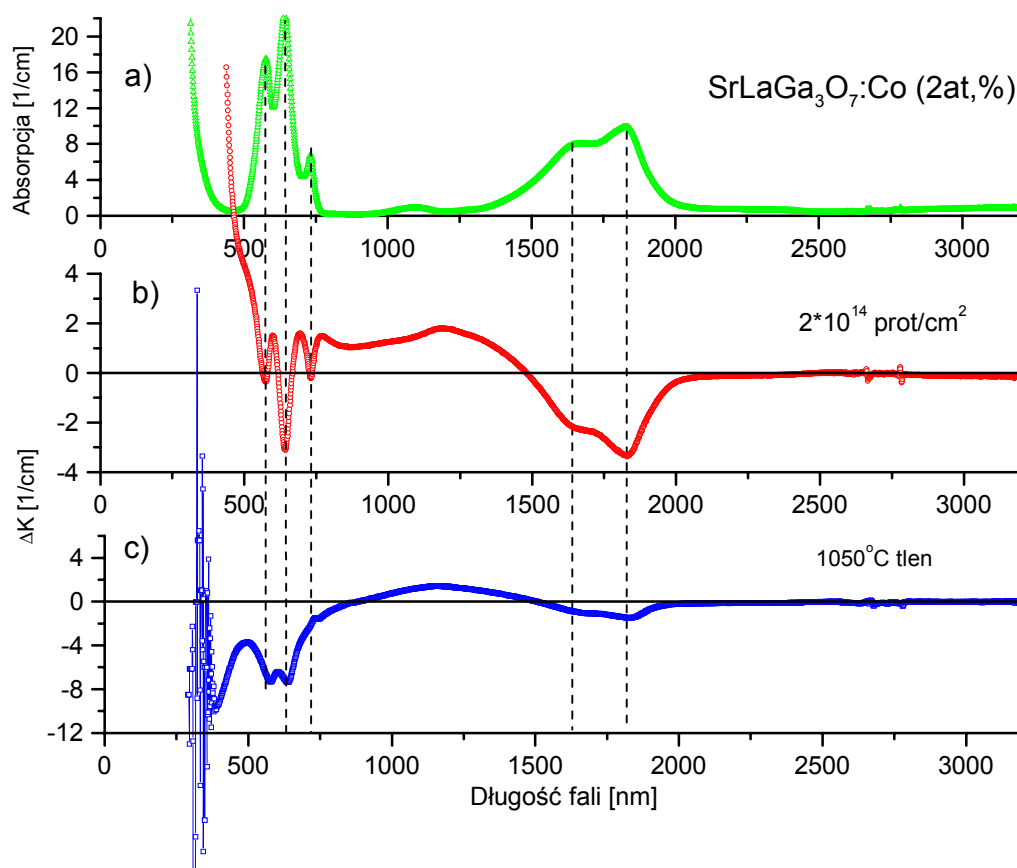
Aby rozstrzygnąć wątpliwości związane z walencyjnością jonów kobaltu w kryształach SLGO, poddano je kolejno naświetlaniom kwantami gamma, protonami, a następnie wygrzewaniu w atmosferze powietrza i tlenu. Kwantami gamma naświetlono kryształy P2 (dawka  $8.1 \cdot 10^4$  Gy) i P3 (próbka SLGCO3, dawka  $10^5$  Gy), zaś protonami naświetlono kryształ P3 (próbka SLGCO1, dawka  $2 \cdot 10^{14}$  protonów/cm<sup>2</sup>). Próbkę SLGCO3 wygrzano najpierw w powietrzu, w temperaturze 1100°C przez okres 13 godzin, zaś obie SLGCO3 i SLGCO1 wygrzano ostatecznie w tlenie w temperaturze 1050°C również przez okres 13 godzin.



Rys. 4. Absorpcja (a) i dodatkowa absorpcja kryształu P3 (SLGCO3) po kolejno: naświetleniu kwantami gamma dawką  $10^5$  Gy (b), wygrzaniu w powietrzu w temperaturze 1100°C przez 13 godzin (c) oraz wygrzaniu w tlenie w temperaturze 1050°C również przez 13 godzin (d)

Fig. 4. The absorption (a) and the additional absorption (b-d) of P3 (SLGCO3) single crystal underwent to:  $\gamma$ -irradiation with a dose of  $10^5$  Gy (b), annealing in the air at 1100°C for 13h (c) and annealing in the oxygen at 1050°C for 13h (d)

Naświetlenie kryształów P2 kwantami gamma o dawce  $8.1 \cdot 10^4$  Gy prowadzi do pojawienia się kilku dodatkowych pasm absorpcji w obszarze przejść charakterystycznych dla jonów kobaltu, tzn. od ok. 500-800nm oraz 1200-2000nm (rysunek 3). Ta zmiana absorpcji jest efektem zmiany walencyjności jonów kobaltu. Jeśli przyjąć, że pasma w obszarze widzialnym i podczerwieni należą do jonów  $\text{Co}^{2+}$ , to po naświetleniu pojawiają się w kryształach SLGO jony  $\text{Co}^{3+}$  (w wyniku zjawiska jonizacji  $\text{Co}^{2+} + \text{kwant } \gamma \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ). Powinno więc powstać pasmo dodatniej dodatkowej absorpcji, charakterystyczne dla jonów  $\text{Co}^{3+}$ , czego na rysunku 3 nie widać.



Rys. 5. Absorpcja (a) i dodatkowa absorpcja w kryształach P3 (SLGCO1) po naświetleniu protonami dawką  $2 \cdot 10^{14}$  protonów/cm<sup>2</sup> (b) i po wygrzaniu w tlenie w temperaturze 1050°C przez 13 godzin (c)

Fig. 5. The absorption (a) and the additional absorption (b-c) of P3 (SLGCO1) single crystal after proton irradiation with a fluency of  $2 \cdot 10^{14}$  protons/cm<sup>2</sup> (b) and annealing in the oxygen at 1050°C for 13h (c)

Naświetlenie kryształu P3 dawką  $10^5$  Gy ujawnia takie pasmo z maksimum dla ok. 1200 nm (rys. 4b). Ponadto na samej krawędzi absorpcji pojawia się centrum barwne, przesuwające krawędź absorpcji w stronę fal długich. Nie jest to przesunięcie rzeczywiste, lecz wynika z dokładności pomiarów transmisji (0.001). Może ono być związane z efektem jonizacji jonów tlenu otaczających jon  $Ga^{3+}$ , który wychwytyjąc zjonizowany elektron przyjmuje wartościowość 2+ [13].

Rysunek 4 przedstawia również dodatkowe pasma absorpcji tego kryształu (SLGCO3) po kolejnym wygrzaniu go najpierw w powietrzu, a potem w tlenie. Widać te same pasma dodatkowej absorpcji świadczące o ubywaniu kolejnych centrów  $Co^{2+}$  i pojawianiu się  $Co^{3+}$ .

Jak widać z podjętych prób zmiany walencyjności (naświetlania, wygrzewania) trudno uzyskać całkowitą wymianę jonów  $Co^{2+}$  na  $Co^{3+}$ . Nie mniej jednak każda próba wykazuje kolejny efekt zmiany walencyjności w postaci pasm dodatkowej absorpcji (ujemnych) pojawiających się w obszarach widma absorpcji charakterystycznych dla przejść elektronowych w jonach kobaltu 2+.

Na rysunku 5 pokazano absorpcję i dodatkową absorpcję kryształu P3 (SLGCO1) naświetlonego protonami, następnie wygrzanego w tlenie przez okres 13 godzin. Jak widać

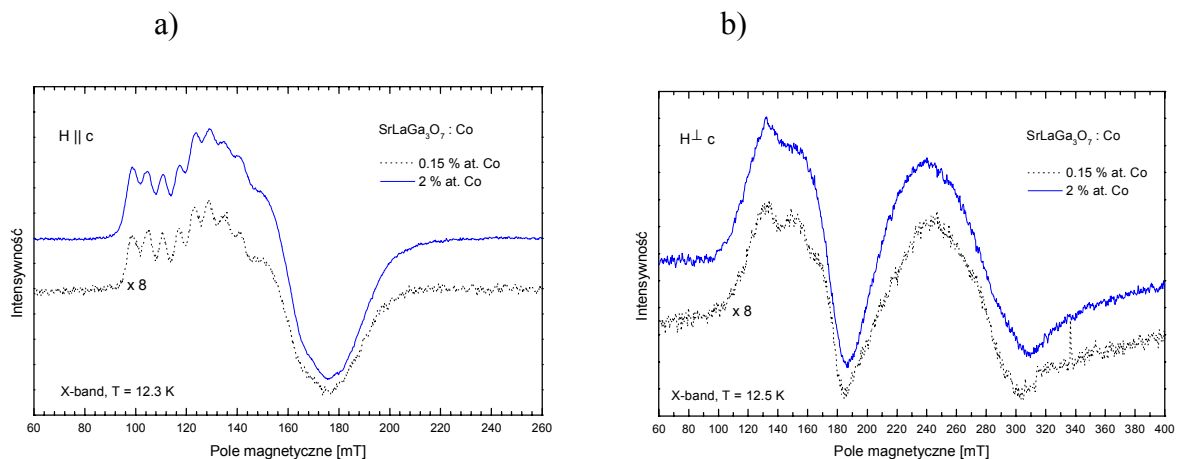
również tutaj widać zmianę walencyjności jonów  $\text{Co}^{2+}$  na  $\text{Co}^{3+}$  w kolejnych próbach, zmianę, podkreślmy to, dokonującą się konsekwentnie w jedną stronę.

Porównując rysunki 4d i 5c widać, że naświetlenie protonami spowodowało jeszcze inne defekty kryształu SLGO:Co poza jonizacją domieszki aktywnej i rekombinacją  $\text{Ga}^{3+}$ . Z innych badań autora wynika, że dla tej dawki należy spodziewać się wystąpienia w naświetlonym kryształce defektów typu Frenkla [13].

Przeprowadzone eksperymenty naświetlania kryształów SLGO:Co kwantami gamma, protonami i ich wygrzewania w atmosferze utleniającej wykazały, że dominującym procesem zmiany walencyjności jonów kobaltu jest ich jonizacja. Koncentrację jonów  $\text{Co}^{3+}$  można ocenić (na podstawie zmiany intensywności pasm jonów  $\text{Co}^{2+}$ ) na około 1mol.%. Tak więc przed tymi procesami, bezpośrednio po wzroście, kryształy te wykazywały obecność jednego tylko rodzaju domieszki,  $\text{Co}^{2+}$ . Kształt pasm absorpcji, jaki uzyskaliśmy dla próbek SLGCO1 i SLGCO3, zawierających jony  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Co}^{3+}$  jest bardzo podobny do kształtu pasm absorpcji jonów  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Co}^{3+}$  w szkle  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , które otrzymano w atmosferze powietrza.

### 3.2. Badania EPR

Przeprowadzono badania dwóch spośród czterech typów kryształów SLGO:Co P1 i P3. Rysunek 6 przedstawia widmo EPR kryształów P1 i P3 w kierunkach równoległym do pola magnetycznego (a) oraz prostopadłym do pola magnetycznego (b).



Rys. 6. Widmo EPR monokryształów P1 oraz P3, pole magnetyczne równoległe do osi  $c$  (a) i prostopadłe (b) dla temperatury około 12.5K

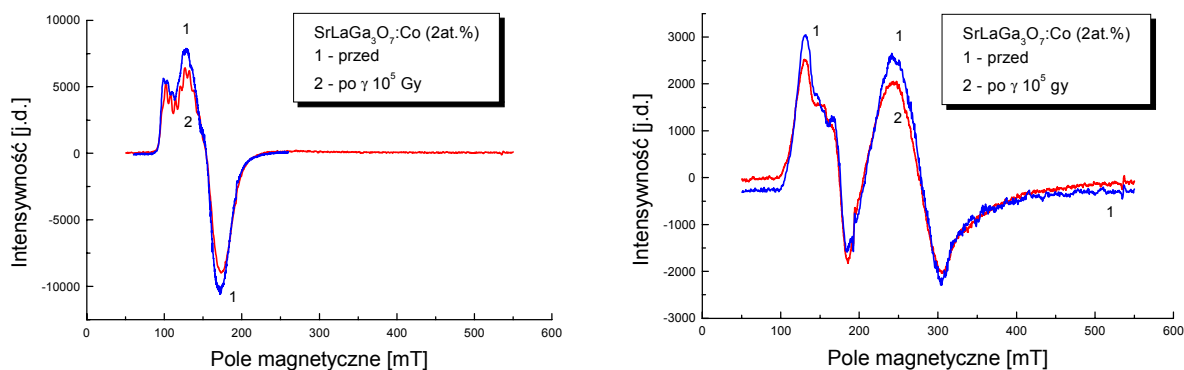
Fig. 6. EPR spectrum of P1 and P3 single crystals; magnetic field parallel to  $c$  axis (a) and perpendicular to  $c$  axis (b) at a temperature of 12.5K

W przedstawionych widmach nie widać linii charakterystycznych dla par jonów kobaltu. W kierunku równoległym do pola magnetycznego widmo jest anizotropowe, zawiera pojedynczą linię oraz grupę ośmiu linii struktury nadsubtelnej. Struktura nadsubtelna jest lepiej widoczna dla kryształu P1, o mniejszej koncentracji jonów kobaltu. Nie widać linii pochodzących od innej domieszki niż  $\text{Co}^{2+}$ . Potwierdza się więc wniosek wynikający z badań dodatkowej absorpcji po naświetlaniu i wygrzewaniu, że w kryształce SLGO:Co po wzroście mamy do czynienia tylko z jonami  $\text{Co}^{2+}$ . Ponadto, obecność grupy ośmiu linii struktury nadsubtelnej sugeruje, że  $\text{Co}^{2+}$  podstawia się w kryształce SLGO w położenia oktaedryczne.



Zbadaliśmy również jak wpływa naświetlenie kwantami gamma na postać widm EPR. Efekt tych badań dla kryształu P3 w dwóch, wzajemnie prostopadłych, kierunkach pola magnetycznego, przedstawia rysunek 7.

Widać, że mimo niewielkich zmian absorpcji ( $0.5 \text{ cm}^{-1}$  – patrz rysunek 4b), zmiany w intensywności widma (spadek intensywności) są zauważalne i potwierdzają zmianę ilości centrów  $\text{Co}^{2+}$ .



Rys. 7. Widmo EPR monokryształów P3, pole magnetyczne równoległe do osi  $c$  (a) i prostopadłe (b) przed (cienka linia) i po (gruba linia) naświetleniu kwantami gamma dawką  $10^5$  Gy

Fig. 7. ESR spectrum of P3 single crystals, magnetic field parallel to  $c$  axis (a) and perpendicular to  $c$  axis (b) before (thin line) and after (fat line)  $\gamma$ -irradiation with a dose of  $10^5$  Gy

#### 4. Badania widm RBS

Badania widm RBS przeprowadzono dla wszystkich czterech próbek naświetlając je również elektronami dawką  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Rejestrowano widma rozpraszania cząstek  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ) o energii 1700 keV, prądzie  $I < 8 \text{ nA}$  w temperaturze 293K. Kąt położenia detektora  $\Theta = 170^\circ$ , ładunek  $Q = 20 \mu\text{C}$ . Otrzymano widma RBS typu „random” (dla dezorientacji próbek  $-8^\circ < \beta < 8^\circ$ ) oraz widma typu „aligned” dla próbek zorientowanych. Wyniki pomiarów tych widm dla czterech badanych próbek (koncentracje: 0.15at.%, 0.3at.%, 2at.% i 3at.%) pokazuje rysunek 8.

Jak widać z rysunku 8, w kanałach kryształu występują głównie jony La (kanał 870), Sr (kanał 813) oraz Ga (kanał 775). Nie widać innych jonów, w tym szczególnie kobaltu. Nie widać go ani w widmach typu „aligned”, ani „random”. Wzrost koncentracji jonów kobaltu prowadzi do wzrostu koncentracji jonów Sr, La i Ga w położeniach międzywęzłowych, przy czym największy przyrost intensywności (zliczeń) obserwowany jest dla jonów La.

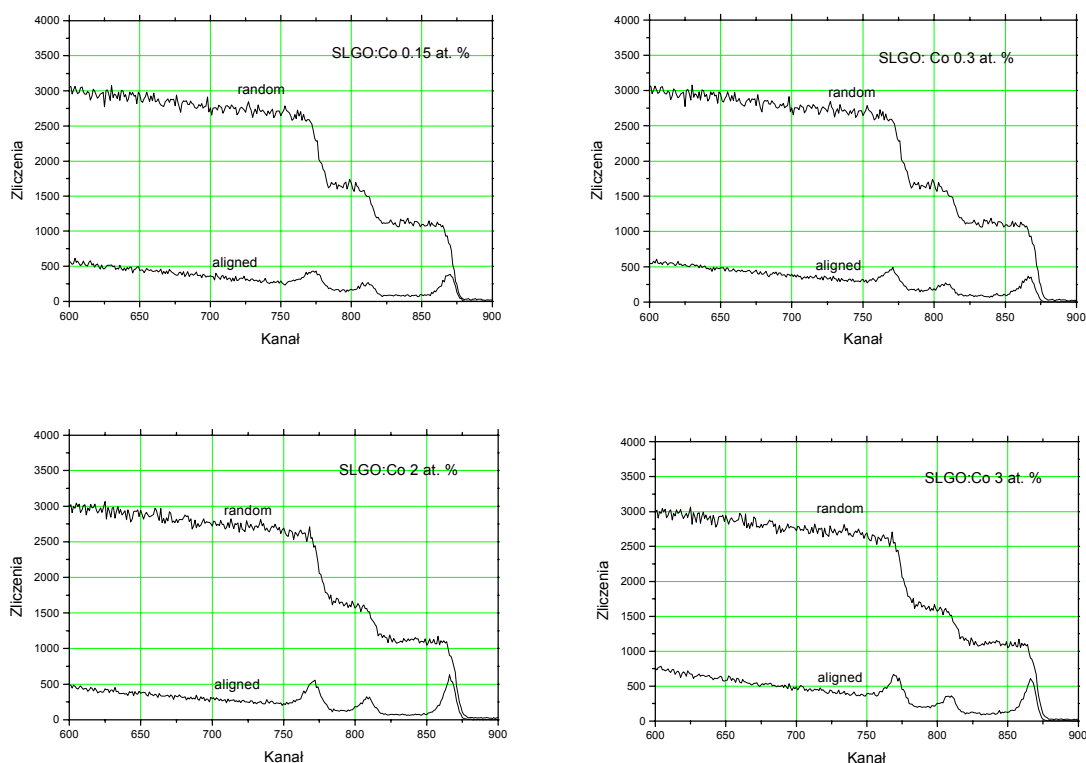
Próbki kryształów SLGO:Co naświetlone elektronami wykazywały zwiększoną oporność (świadczą to o zwiększeniu szerokości przerwy zabronionej) i w związku z uwalnianym się przy pomiarze ładunkiem ich widma RBS nie były miarodajne. Pomiar widm RBS należałoby w tym przypadku wykonać pokrywając wcześniej powierzchnię próbki warstwą grafitu.

#### 5. Dyskusja i wnioski

Pomiary zmiany absorpcji po naświetleniu kwantami gamma dawkami  $8.1 \cdot 10^4$  Gy kryształu P2 oraz  $10^5$  Gy kryształu P3 (próbka SLGCO3) wykazują wyraźny spadek absorpcji w obszarze widma gdzie zazwyczaj obserwuje się przejścia w jonach kobaltu  $2+$ . Kryształ, który po wzroście był ciemno-niebieski, rozjaśnia się i przyjmuje barwę błękitną. Podobny spadek absorpcji, obserwowany po kolejnym wygrzaniu kryształu P3 w atmosferze powietrza sugeruje,



że za zmiany te odpowiada mechanizm jonizacji. Kryształ rozjaśnia się jeszcze bardziej. Ten sam charakter zmian obserwuje się po wygrzaniu tego kryształu w tlenie. Kryształ przyjmuje ostatecznie barwę błękitu morskiego. Podobny efekt obserwuje się dla kryształu P3 (próbka SLGCO1) po naświetleniu go protonami i następnie wygrzaniu w tlenie. Relacje amplitud intensywności linii absorpcji pozostają po wszystkich tych procesach niezmiennic, co świadczy o tym, że przemianie podlega domieszka kobaltu o tej samej walencyjności. Ponieważ ten sam charakter zmian obserwujemy podczas wygrzewania w atmosferze utleniającej należy przypuszczać, że jonami występującymi w kryształach po wzroście są jony  $\text{Co}^{2+}$  i że procesy naświetlania i wygrzewania przeprowadzają je częściowo w jony  $\text{Co}^{3+}$ .



Rys. 8. Widma RBS typu „random” i „aligned” monokryształów SLGO domieszkowanych kobaltem

Fig. 8. „Rrandom” and „aligned” type RBS spectra of SLGO single crystals doped with cobalt

Zaobserwowane dodatnie pasmo dodatkowej absorpcji z maksimum dla ok. 1200 nm wydaje się być pasmem charakterystycznym dla przejść jonów  $\text{Co}^{3+}$ . Obserwowana zmiana intensywności linii absorpcji o około 50% pozwala przypuszczać, że jony kobaltu o walencyjności 3 powstają w kryształach P3 (po ostatnim procesie wygrzania) w ilości ok. 1 mol. %.

Wnioski te potwierdzają badania EPR. W widmie EPR badanych kryształów nie stwierdzono występowania innych linii, pochodzących od innych stanów walencyjnych jonów kobaltu. Ponadto intensywność linii  $\text{Co}^{2+}$  maleje po naświetleniu kwantami gamma. W związku z charakterystyczną postacią linii struktury nadsubtelnej widm EPR (grupa ośmiu linii) należy sądzić, że jony  $\text{Co}^{2+}$  podstawią się w kryształach SLGO w położenia o symetrii oktaedrycznej ( $\text{Sr}^{2+}$ ). Podobne widmo EPR obserwowano w pracy [14], gdzie analizowano położenie w sieci  $\text{SrLaAlO}_4$  również jonów  $\text{Co}^{2+}$ .

Brak emisji jonów  $\text{Co}^{2+}$  w obszarze widzialnym należy wiązać po pierwsze ze zjawiskiem silnej reabsorpcji w obszarze potencjalnej emisji oraz po drugie, z możliwymi bezpromienistym zanikiem emisji.

Brak emisji jonów  $\text{Co}^{3+}$  należy przypisać tym samym zjawiskom. Ponadto wydaje się, że otrzymanie w kryształach SLGO jonów tylko  $\text{Co}^{3+}$  (bez  $\text{Co}^{2+}$ ) nie jest możliwe, a zwiększenie stężenia jonów  $\text{Co}^{3+}$  będzie możliwe dopiero po kodomieszkowaniu tego kryształu jonami o większej walencyjności, np.  $\text{V}^{5+}$ . Badania takie przeprowadzono, uzyskując monokryształy SLGO:Co, V (3mol.%, 2mol.%) z wanadem w położeniach Ga.

Widma RBS wyraźnie wskazują, że kobalt podstawia się w położenia węzłowe (nie jest widoczny w międzywęzłach), przy czym bardziej prawdopodobne są podstawienia w miejsce Sr niż Ga. Z obecności tak dużej liczby jonów La, Sr i Ga w położeniach międzywęzłowych należy wnioskować, że kryształ SLGO:Co jest silnie zdefektowany (wykazuje odchylenie od stechiometrii) i to tym silniej im większa jest koncentracja kobaltu.

Należy przypuszczać, że znaczne poprawienie jakości kryształów możliwe będzie po uwzględnieniu w składzie wyjściowym do krystalizacji stwierdzonego w tej pracy faktu, że jony kobaltu najprawdopodobniej podstawiają stront a nie gal. Prowadzi to bowiem do korekty optymalnego składu wyjściowego.

### Podziękowania

Autorzy dziękują dr. Teresie Wrońskiej z ICHTJ Warszawa za dokonanie naświetlań kwantami gamma oraz dr Jolancie Wojtkowskiej z IPJ Świerk, za naświetlanie protonami.

### LITERATURA

- [1] M. Berkowski, M. Borowiec, K. Pataj, W. Piekarczyk, W. Wardzyński, "Absorption and birefringence of  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$  single crystals", *Physica B* 123, (1984), 231,
- [2] A.A. Kaminskii, E.L. Belokoneva, B.V. Mill, S.E. Sarkisov, K. Kurbanov, "Crystal structure, absorption, luminescence properties, and stimulated emission of Ga Gehlenite", *Phys. Stat. Sol. (a)* 97 (1986) 279
- [3] W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb, G. Dominiak-Dzik, M. Berkowski, "Effect of substitution of barium by strontium on optical properties of neodymium doped  $\text{XLaGa}_3\text{O}_7$  (X=Ba,Sr)", *Materials science and Engineering, B* 15, (1992), 217,
- [4] I. Pracka, W. Giersz, M. Świrkowicz, A. Pajczkowska, S. M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, "The Czochralski growth of  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7:\text{Nd}$  single crystals and their optical and lasing properties", *Materials Science and Engineering*, B26, 1994, pp. 201-206
- [5] S. M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, Z. Frukacz, I. Pracka, T. Łukasiewicz, "Pr Doped YAG and SLGO Laser Rods", *Proc. SPIE*, 2772, pp. 139-142, Laser Optics '95, Petersburg, 1995
- [6] S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, R. Jabłoński, "Recharging processes of chromium ions in Cr:  $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$  and Cr:  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  single crystals", *Cryst. res. Technol.* 34, (1999), 1023,
- [7] S.A. Payne, L.L. Chase, G.D. Wilke, *J. Luminescence* 44 (1989) 167
- [8] S. Kuck, K. Peterman, U. Pohlmann, G. Huber, *J. Luminescence* 68 (1996) 1
- [9] J.P. Meyn, T. Danger, K. Peterman, G. Huber, *J. Luminescence* 55 (1993) 55
- [10] P.J. Dereń, W. Stręk, U. Oetliker, H.U. Gudel, *Phys. Stat. Sol. (b)* 182 (1994) 241
- [11] D. Gourier, L. Colle, A.M. Lejus, D. Vivien, R. Moncorge, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 1144
- [12] J.E. Ralph, M.G. Townsend, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 149
- [13] S. M. Kaczmarek, R. Jabłoński, I. Pracka, G. Boulon, T. Łukasiewicz, Z. Moroz and S. Warchoń, "Radiation Defects in  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$  Crystals Doped With Rare-Earth Elements", *Nucl. Instr. and Meth. B*, B142, 1998, 515-522

- [14] P. Aleshkevych, M. Berkowski, W. Ryba-Romanowski, H. Szymczak, „ESR and Optical Spectra of Cobalt in SrLaAlO<sub>4</sub>”, Phys. Stat. Solidi, in the print