

УДК 535.343.2:537

ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ НА ЗМІНУ ОПТИЧНОЇ ГУСТИНИ ГРАНАТОВИХ СТРУКТУР

Канівченко О.В.

Відпал застосовується для зменшення кількості дефектів у матеріалі, в якому концентрація дефектів перевищує термодинамічну рівноважну величину. Термодинамічні рушійні сили доводять концентрацію дефектів до рівноважного значення. Наприклад, відпал зворотних радіаційних дефектів гранатових структур після дії γ -випромінювання вказує, що при $T = 600^\circ \text{C}$ прості радіаційні центри релаксують. У процесі відпалу враховуються не тільки вакансії і міжвузельні атоми, але й домішкові атоми і пов'язані комплекси дефектів. Відпал бездомішкових гранатових структур вказує, що при підвищених температурах до 1000°C склад оксидних сполук може несуттєво відхилятися від стехіометричного, і для таких сполук зі складною будовою величину теплового розширення визначає алюмінієва в АІГ або залізна в ЗІГ жорстка підгратка.

Домішки, які є структурними дефектами в гранатах, можуть відігравати роль центрів, через які в процесі непрямих “перестрибів” відбувається рекомбінація індукованих опромінюванням дефектів.

Проведені експерименти з високотемпературного відпалу структури граната вказують, що на коефіцієнт поглинання, а відповідно, на концентрацію структурних дефектів, має вплив не тільки температура, але і тривалість відпалювання, що свідчить про різну природу виникнення дефектів, пов'язаних з особливостями домішкових граток гранатових структур.

Деякі особливості властиві ферит-гранатовій плівці при дії високотемпературного відпалу. Так, наприклад, у видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах, маються смуги поглинання, що визначаються суперпозицією вкладів від внутрішньоіонних електродипольних переходів. Причому, у структурі граната іони Fe^{3+} перебувають у викривлених октаедричних і тетраедричних позиціях всередині поліедрів, утворених іонами кисню. І той факт, що здійснюються заборонені за спіном і парністю переходи іонів заліза у видимому світлі, пояснюється існуванням кооперативного ефекту спарених спінових комплексів, який знімає заборону за спіном для одноіонних переходів. У видимому діапазоні домінуючий вклад у коефіцієнт поглинання вносять два переходи в кристалічному полі а- і d-підгратки. Зі зростанням температури вікно прозорості зміщується в область великих значень довжини хвиль, що обумовлено двома причинами: слабким зміщенням переходів у ІЧ області і розширенням піків поглинання, причому, другий механізм домінуючий.

Для пояснення природи додаткового поглинання в ближньому ІЧ діапазоні з 4000 см^{-1} до 1000 см^{-1} допускається можливість утворення пар іонів заліза



Проте, основна причина додаткового поглинання пов'язується з розкиданням донорів і акцепторів, що супроводжується наявністю іонів двох- і чотирьохвалентного заліза. Процес відновлення йде за такою схемою:



Зростання оптичного поглинання можна пояснити тільки припустивши парний перехід заліза із трьохвалентного у двохвалентне в а- і d- підгратках граната за рахунок змішування збуджених станів іонів заліза двох- і чотирьохвалентного. У процесі відпалу відбувається одночасне формування іонів заліза чотирьохвалентного і кисневої вакансії. При додатковій дії γ -випромінювання виникають радіаційні дефекти, пов'язані з локалізацією дірок на іонах кисню і утворенню складних комплексних сполук, що містять іони заліза з дробовою валентністю 2-3 і 3-4 та іони кисню.

Причому радіаційні дефекти кисню є парамагнітними центрами, які вносять додатковий вклад у магнітну підсистему ферит-гранатів.

Крім того, було досліджено вплив величини і напрямку магнітного поля на коливальні спектри в парі $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, де іони заліза є центрами зародження нової магнітної фази. Зміна в процесі відпалу концентрації іонів заліза призводить до зміни спин-хвильового спектра іонів кисню і заліза, а кисневі вакансії під дією γ -променів перетворюються в парамагнітні центри, які під дією магнітного поля

орієнтуються. Спектри поглинання ферит-гранатової плівки після дії високотемпературного відпалу, γ -випромінювання та магнітного поля зображені на рис.1.

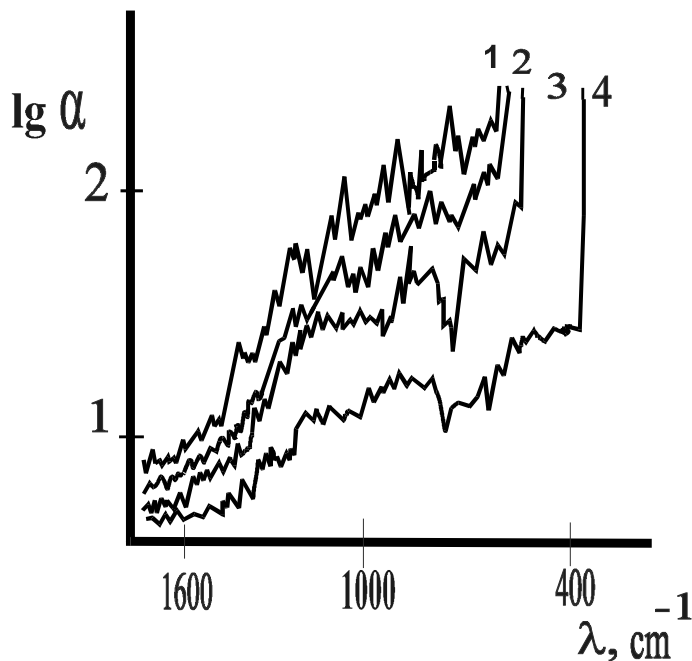


Рис. 1 Спектри поглинання ЗІГ в ІЧ діапазоні, де 1-початковий спектр, 2 – відпалений, 3- опромінений, 4- намагнічений

Практичне застосування одержаних результатів дає можливість регулювати оптичні властивості плівки, зокрема, коефіцієнт прозорості (коефіцієнт поглинання) у залежності від величини магнітного поля. Чим більша напруженість магнітного поля, тим вищий коефіцієнт прозорості обробленої плівки.

Так, наприклад, ферит-гранатову плівку, вирощену на кристалах $Gd_3Ga_5O_{12}$ у напрямку (111) з домішками іонів Y, Bi, Tm, піддавали високотемпературному відпалу на повітрі при $T=1000^\circ C$ протягом однієї години. Охолоджували зразки в печі до кімнатної температури, потім опромінювали на устаткуванні ЛМБ -1 закритого типу "Гамма" -1 М γ - випромінювання радіактивного ізоотопу Cs^{137} , дозою $10^2 - 10^8 R$, і намагнічували в рівномірному магнітному полі, напруженість якого змінювалася для одержання бажаного коефіцієнта прозорості.

Таким чином, після спеціальної обробки, яка включає відпалювання і опромінення, у плівці відбуваються структурні зміни, які дозволяють регулювати коефіцієнт прозорості величиною магнітного поля (рис.2).

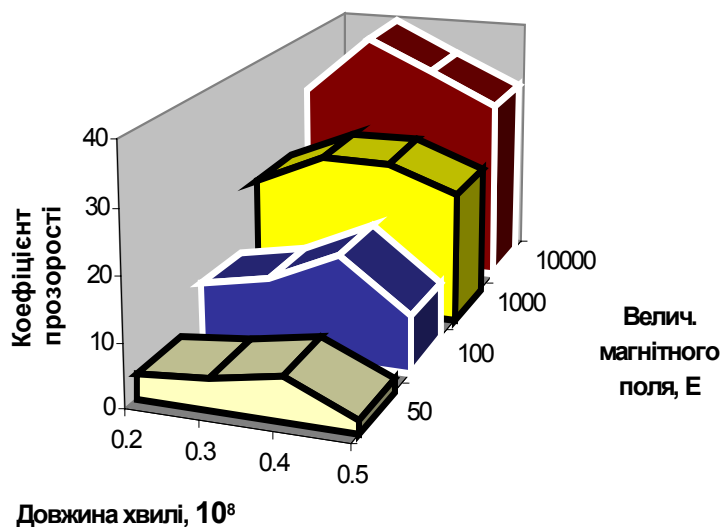


Рис.2 Залежність коефіцієнта прозорості від величини магнітного поля обробленої (відпаленої та опроміненої) плівки $(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ в ІЧ діапазоні.

