

УДК 548.5; 621.378.324

PACS number(s): 42.70.Hj, 81.40.Ef, 81.40.Tv.

## ОПТИЧНІ *IN-SITU* ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛА Cr,Mg:YAG ПІД ЧАС ВІДПАЛІВ У ВІДНОВНІЙ ТА ОКИСНІЙ АТМОСФЕРІ ЗА ТЕМПЕРАТУР, НИЖЧИХ ВІД 1 000°С

О. Бурий

Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. Бандери, 12, 79646 Львів, Україна

Запропоновано результати *in-situ* досліджень змін оптичного поглинання кристала Cr,Mg:YAG за температур відпалу до 1 000°С. Отримано спектри оптичного поглинання Cr,Mg:YAG у видимій та ближній інфрачервоній області за температур від кімнатної до 1 000°С. В температурному діапазоні 800–1 000°С отримано експериментальні кінетичні криві зміни оптичного поглинання, зумовленого процесами перезарядження іонів хрому. На основі результатів експерименту побудовано математичні моделі, які дають змогу адекватно описати процеси високотемпературних відпалів кристала Cr,Mg:YAG і апроксимувати кінетичні залежності.

*Ключові слова:* *in-situ* оптична спектроскопія, кінетика окиснення та відновлення; кисневі дефекти; ітрій-алюмінієвий гранат.

Кристал ітрій-алюмінієвого гранату з домішкою Cr<sup>4+</sup>, що займає тетраедричні позиції в катіонній підгратці, використовують для пасивної модуляції добротності Nd<sup>3+</sup>:YAG лазерів та як генеруюче середовище для лазерів із перелаштуванням частоти у ближній інфрачервоній області [1–8]. Важливою особливістю цього кристала є те, що хром може знаходитися у різних зарядових станах та розподілятися між різними кристалографічними позиціями. Як відомо, у кристалі YAG хром заміщує алюміній [9], тобто за відсутності додаткових компенсаторів заряду знаходиться в зарядовому стані 3+. Таке заміщення відбувається лише в октаедричних (а) позиціях катіонної підгратки, оскільки іонний радіус Cr<sup>3+</sup> (0,062 нм) є занадто великим для заміщення іонів алюмінію з іонним радіусом 0,053 нм у тетраедричних (d) позиціях. Тут і далі використовують значення іонних радіусів за Шенноном [9]. Додаткове легування кристала рідкісноземельними елементами (Са або Mg) дає змогу отримати також хром у зарядовому стані 4+ [10–17]. При цьому, внаслідок меншого іонного радіуса Cr<sup>4+</sup> (0,055 нм) частина цих іонів може займати тетраедричні позиції. Концентрація іонів Cr<sup>4+</sup> (d) може змінюватися за рахунок післяростового відпалу, оскільки при цьому змінюється як зарядовий стан хрому, так і його розподіл між

кристалографічними позиціями. Процеси, що відбуваються при цьому, для кристала Cr,Mg:YAG досліджували у [13–16], а для кристала Cr,Ca:YAG – у [17–18]. В усіх роботах зміни зарядового стану та розташування іонів хрому аналізували на основі спектрів поглинання кристала у видимій та ближній інфрачервоній області. Як і в більш ранніх роботах [10, 19–20], в окисненому зразку спостерігали чотири смуги поглинання в околі 280, 480, 640 та 1 000 нм, а у відновленому – інтенсивна смуга поглинання на довжинах хвиль менших за 240 нм, а також дві слабші смуги на 432 та 600 нм. Дві останні смуги, що спостерігаються також у кристалі YAG, легovanому лише хромом [14, 18], ідентифікуються як смуги поглинання іонами Cr<sup>3+</sup>(a) [10, 12, 14, 16–18]. Смуги поглинання 640 та 1 000 нм в окисненому кристалі пов'язують із поглинаннями іонами Cr<sup>4+</sup>(d). Водночас відносно походження інтенсивної смуги поглинання в околі 480 нм існують різні припущення: у [14] поглинання кристала Cr,Ca:YAG в цій області пов'язували з можливою наявністю іонів Cr<sup>6+</sup>, у [12] – з переходами із переносом заряду за участю Cr<sup>4+</sup>(a) та заряджених кисневих вакансій. Більшість дослідників [13, 17, 19–20] пов'язують її з поглинанням на внутрішньоцентрових переходах іонів Cr<sup>4+</sup>(a) (так інтерпретуємо й в цій статті). Смугу поглинання в ультрафіолетовій області в окисненому кристалі (280 нм) також зв'язують із внутрішньоцентровими переходами Cr<sup>4+</sup>(a) [17]. Зазначимо, що смуга поглинання центрів забарвлення, зумовлених аніонними вакансіями в кристалах гранату також спостерігається в ультрафіолетовій області [16]; імовірно, вона й відповідає смугі, що простежена в околі 240 нм у відновленому зразку.

Особливістю всіх проведених раніше експериментальних досліджень є те, що вимірювання у них здійснювалися за кімнатної температури після закінчення термообробки, що зумовлює певну розбіжність між отриманими результатами та тою фізичною картиною, що має місце за відпалу. Зокрема, стан дефектної підсистеми кристалу може суттєво змінитися під час охолодження від температури відпалу до кімнатної. Метою статті є отримання інформації щодо процесів перезарядки домішкових іонів хрому *in-situ* – безпосередньо у процесі термохімічного відпалу. Оскільки, було зазначено, зміна зарядового стану та кристалічного оточення іонів хрому суттєво позначаються на спектрі поглинання кристала Cr,Mg:YAG у видимій та ближній інфрачервоній області як величини, що характеризує відгук кристала на температурний та хімічний впливи, використовували оптичну густину. Реєстрували її спектри для різних значень температури та різних атмосфер відпалу, а також кінетичні криві зміни оптичної густини під час зміни атмосфери. Отримані експериментальні кінетики використовували для побудови математичної моделі процесу відпалу кристала Cr,Mg:YAG, що дало змогу виявити низку характерних особливостей процесу та визначити деякі його параметри – коефіцієнти дифузії, константи швидкості реакцій, енергії активації тощо.

Всі дослідження проводили в лабораторії Технічного університету Брауншвейгу. Установка для проведення вимірювань (рис. 1) складається з таких основних елементів: *а* – спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 900 з діапазоном вимірювання оптичних спектрів 200–3 000 нм; *б* – високотемпературна піч, в якій розміщується досліджуваний зразок;

максимально досяжна температура пічки – 1 200°C; *в* – система контролю температури; *з* – система подачі і регулювання потоків газів для створення відповідної атмосфери відпалу; *д* – система охолодження.

Піч (2) розміщується у спектрофотометрі (1) так, що вісь пічки суміщена із оптичною віссю вимірювального каналу приладу. В опорному каналі розміщується відповідна діафрагма. Отвори у пічці герметично закриті кварцовими вікнами. Перед вимірюваннями зразок, закріплений в спеціальному тримачі (3), розташовується у пічці так, щоб термопара (4) була безпосередньо біля зразка. Система контролю температури (6) дає змогу проводити нагрівання/охолодження пічки із швидкістю 5°C/хв, а також утримувати вибрану температуру з похибкою  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Оперативний контроль температури здійснюють за допомогою мілівольтметра (5). Нагрівають пічку блоком живлення (7). Залежно від поставленого завдання вибирають газ для створення атмосфери відпалу. Від балонів (8) газ через редуктори подають на блок регулювання потоку (9) та далі до пічки. Потік газу в наших експериментах становив 50 мл/хв. Час зміни атмосфери становив  $\sim 10$  с, а спостережувані зміни оптичної густини починалися майже відразу після переключення атмосфери в робочій камері. Охолодження пічки має два контури, в одному з яких циркулює протічна вода (13), а в другому – пари азоту (10). Весь процес вимірювання контролює комп'ютер (11).

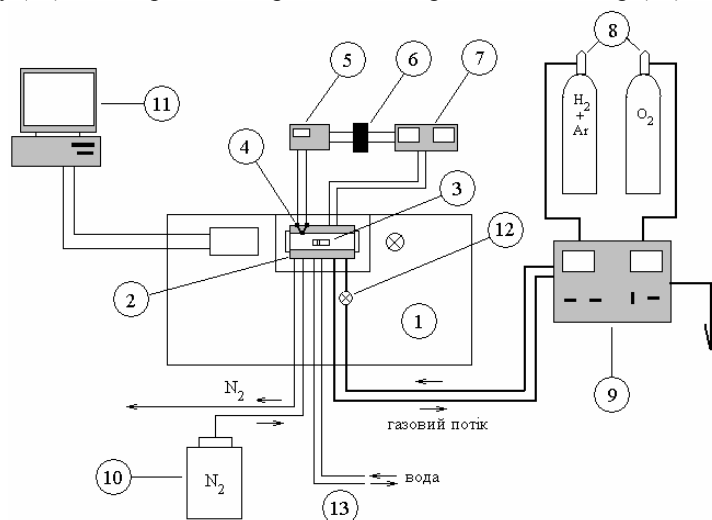


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 – спектрофотометр, 2 – резистивний нагрівач, 3 – зразок у тримачі, 4 – Pt–PtRh термопара, 5 – мілівольтметр, 6 – контролер температури, 7 – блок живлення, 8 – балони з газом, 9 – контролер газового потоку, 10 – система охолодження із застосуванням рідкого азоту, 11 – комп'ютер, 12 – газовий клапан, 13 – водяна система охолодження

Кристал  $\text{Cr,Mg:YAG}$ , що його досліджували у цій роботі, був вирощений у Інституті технології електронних матеріалів (Варшава). Загальна концентрація хрому в ньому становила  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

У наших експериментах досліджували спектри оптичної густини після відпалу в відновній ( $5\%N_2 + 95\% Ar$ ) та окисній атмосферах. При цьому в частині експериментів як окисну атмосферу використовували штучне повітря ( $21\%O_2 + 79\%N_2$ ), в частині – чистий  $O_2$ . В експериментах із окиснювальним відпалом у штучному повітрі вимірювання проводили у ширшому температурному інтервалі ( $800...1000^\circ C$ ), ніж в експериментах із відпалом у чистому  $O_2$ , ( $600...815^\circ C$ ), проте у вузькому спектральному –  $250...1200$  нм під час відпалу у штучному повітрі та  $250...2000$  нм у експериментах із відпалом у чистому  $O_2$ . Крім того, для різних значень температур реєстрували кінетичні криві зміни оптичної густини. При цьому у тій частині експериментів, в якій окисною атмосферою було штучне повітря, кінетичну криву записували на довжині хвилі  $450$  нм, тоді як для експериментів із чистим  $O_2$  запис відбувався для трьох значень довжин хвиль –  $450$ ,  $630$ ,  $1100$  нм, які приблизно відповідають трьом смугам поглинання іонів  $Cr^{4+}$ . З метою фіксації ступеня відтворюваності кінетики в експериментах із чистим  $O_2$  здійснювали кількаразову послідовну зміну атмосфери в пічці.

На рис. 2 показано отримані спектри окисненого (в штучному повітрі) та відновленого зразків за кімнатної температури та  $990^\circ C$ . У спектрі поглинання відновленого зразка (рис. 2, *a*) за кімнатної температури спостерігали дві смуги поглинання в околі  $430$  та  $600$  нм, які зв'язують із поглинанням іонами  $Cr^{3+}$  (*a*). Під час окиснення зразка виникає додаткове поглинання – смуги в околі  $480$ ,  $630$  та  $1000$  нм при кімнатній температурі  $T_{room}$ . Першу з трьох перелічених смуг зв'язують із поглинанням  $Cr^{4+}$  (*a*), дві останні –  $Cr^{4+}$  (*d*) [16–17]. Як видно з рис. 2, за температур  $\sim 1000^\circ C$  простежене збільшення оптичної густини в області малих значень довжин хвиль для окисненого, та у всьому дослідженому спектральному діапазоні для відновленого кристала. Іншою особливістю спектрів за високої температури порівняно зі спектрами при  $T_{room}$ , є менша оптична густина окисненого зразка за високої температури у діапазоні  $900$ – $1200$  нм. Оскільки за температур відпалу смуги поглинання кристала зміщуються і сильно розширюються, однозначна їх ідентифікація за смугами поглинання за кімнатної температури не може бути здійснена цілком коректно. Проте смуга поглинання в околі  $450$  нм, вочевидь, відповідає смугі, що простежено на  $480$  нм за кімнатної температури. Деяке зміщення цієї смуги в бік менших довжин хвиль за високої температури є наслідком розширення та інфрачервоного зміщення ультрафіолетової смуги поглинання, на плечі якої є смуга поглинання  $Cr^{4+}$  (*a*).

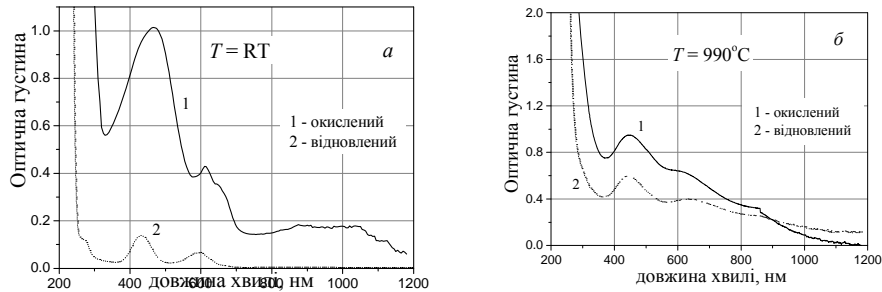


Рис. 2. Спектри оптичної густини окисненого в штучному повітрі (1) та відновленого (2) кристала  $\text{YAG:Cr}^{4+}\text{Mg}^{2+}$  за кімнатної температури (а) та при  $990^\circ\text{C}$  (б)

Запис експериментальних кінетичних кривих зміни оптичної густини здійснювали на довжині хвилі 450 нм, що приблизно відповідала положенню максимуму зазначеної смуги поглинання. Кінетичні криві для процесів відпаду в окиснювальній та відновній атмосферах показано на рис. 3. Як видно з рис. 3, а, на кінетичних кривих, отриманих у процесі окиснення, на відміну від тих, що спостерігаються під час відновлення (рис. 3, б) простежено немонотонність (“сплеск”), наявність якої можна пов’язати з наявністю двох процесів, що змінюють протилежним чином концентрацію  $\text{Cr}^{4+}$  (а), відповідального за поглинання на цій довжині хвилі. Наголосимо, що тривалість цього “сплеску” становить  $\sim 10$  хв за  $890^\circ\text{C}$  та  $\sim 50$  хв за  $805^\circ\text{C}$ , тобто він є досить довготривалим і не може розглядатися як зумовлений перехідним характером процесу.

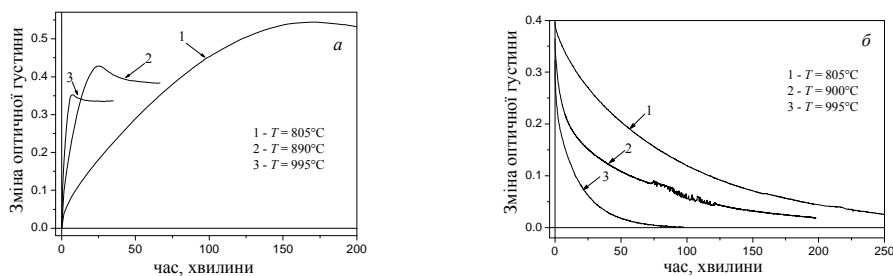


Рис. 3. Кінетичні криві зміни оптичної густини на довжині хвилі 450 нм при окисненні у штучному повітрі (а) та відновленні (б). На рис. а: 1 –  $805^\circ\text{C}$ , 2 –  $890^\circ\text{C}$ , 3 –  $995^\circ\text{C}$ , на рис. б: 1 –  $805^\circ\text{C}$ , 2 –  $900^\circ\text{C}$ , 3 –  $995^\circ\text{C}$

На рис. 4 показано послідовність спектрів поглинання кристала  $\text{Cr,Mg:YAG}$  (як окисненого, так і відновленого) в діапазоні 250...2000 нм під час його нагрівання в окисній (чистий  $\text{O}_2$ ) та при охолодженні у відновній

атмосфері. Як видно з рис. 4, нагрівання у окисній атмосфері зумовлює суттєве зростання оптичного поглинання у видимій та ультрафіолетовій області, тоді як у ближній ІЧ області поглинання залишається майже незмінним. Відновлення при 815°C спричинює значне зменшення поглинання у видимій та ультрафіолетовій областях та до малопомітного (зміни порядку кількох сотих) у ближній інфрачервоній. Поглинання у видимій області для кристала, охолодженого у відновній атмосфері (крива 5, рис. 4) є більшим ніж для кристала, відновленого при 815°C, що суперечить результатам вимірювань, сказаним на рис. 2. Така розбіжність пов'язана з недостатньо довгою витримкою кристалу у відновлювальній атмосфері під час запису експериментальної кінетики при 740°C, який передував охолодженню кристалу до кімнатної температури, та достатньо високою швидкістю охолодження (5°C/хв.). Порівняно зі спектрами, отриманими під час відпау у штучному повітрі за високих температур (рис. 2), помітним є те, що положення смуги поглинання у ближній ІЧ області залишається майже незмінним. Зміщення цієї смуги починається, ймовірно, за вищих температур.

Спектр різницевого поглинання за 815°C може бути апроксимований чотирма гаусіанами, параметри яких та відповідність певній смузі поглинання наведені у табл. 1. Як видно з наведених у табл. 1 даних, основні зміни оптичного поглинання дослідженого кристалу зумовлені перезарядженням іонів хрому, що знаходиться в октаедричних позиціях. Зміна оптичного поглинання внаслідок утворення/зникнення іонів  $\text{Cr}^{4+}$  у тетраедричній координації за температур  $\sim 800^\circ\text{C}$  є незначною.

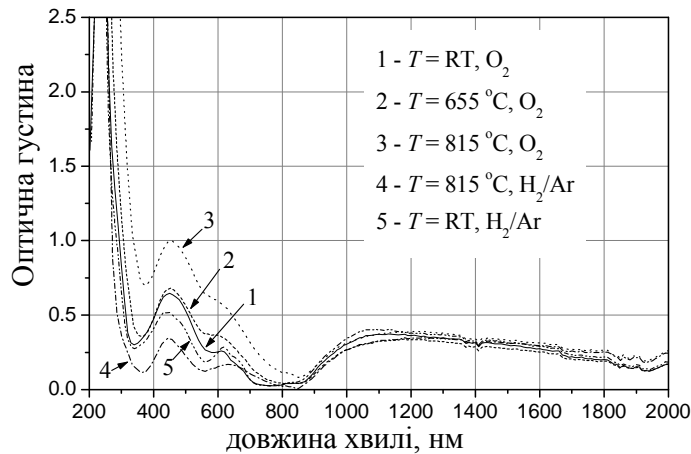


Рис. 4. Спектр кристалу  $\text{Cr,Mg:YAG}$  за кімнатної температури (1), після нагрівання до  $655^\circ\text{C}$  в чистому  $\text{O}_2$  (2), після окиснення при  $815^\circ\text{C}$  (3), після відновлення при  $815^\circ\text{C}$  (4), після охолодження до кімнатної температури в  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (5): 1 -  $T = \text{RT}, \text{O}_2$ ; 2 -  $T = 655^\circ\text{C}, \text{O}_2$ ; 3 -  $T = 815^\circ\text{C}, \text{O}_2$ ; 4 -  $T = 815^\circ\text{C}, \text{H}_2/\text{Ar}$ ; 5 -  $T = \text{RT}, \text{H}_2/\text{Ar}$

Таблиця 1

Параметри гаусівських кривих, якими апроксимується спектр різницевого поглинання

№ з/п	Положення піку, $\text{cm}^{-1}$ (нм)	Напівширина ( $\text{cm}^{-1}$ )	Оптична густина в максимумі (в дужках – відповідний показник поглинання у $\text{cm}^{-1}$ )	Перехід [14]
1	8790 (1138)	3869,5	0,037569 (1,27)	$\text{Cr}^{4+} (d), {}^3\text{B}_1({}^3\text{A}_2) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{T}_1)$
2	16061 (623)	2356,7	0,056239 (1,90)	$\text{Cr}^{4+} (d), {}^3\text{B}_1({}^3\text{A}_2) \rightarrow {}^3\text{E}({}^3\text{T}_1)$
3	20772 (481)	8051,0	0,61095 (20,69)	$\text{Cr}^{4+} (a), {}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_2$
4	50740 (197)	18242	11,047 (374,07)	$\text{Cr}^{4+} (a), {}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1$

Дослідження експериментальних кінетичних кривих під час відпалів у чистому  $\text{O}_2$  та відновній атмосферах проведено для довжин хвиль 450, 620 та 1 100 нм за двох значень температури, 740 та 815°C, при цьому кінетичні криві, отримані для одної й тої самої довжини хвилі при кількох послідовних змінах атмосфери пічки є схожими. Унаслідок більшої швидкості процесів, зміни оптичної густини за температури 815°C досліджували детальніше. На рис. 5 показано експериментальні кінетичні криві, записані за цієї температури на довжині хвилі 450 нм при кількох послідовних переключеннях атмосфери у пічці. Кінцеві значення оптичної густини, отримані при відпалі в чистому  $\text{O}_2$ , є суттєво вищими, ніж ті, що простежені при відпалі у штучному повітрі (рис. 3, а, а також крива 2 на рис. 5, а). При цьому на відміну від кінетичних кривих окиснення в атмосфері штучного повітря, отриманих за температур нижчих від 1 000°C, на кінетичних кривих окиснення у чистому  $\text{O}_2$  є помітним повільне зростання оптичної густини і при значних часах окиснення – близько кількох годин (рис. 5, а). Зазначимо, що значення оптичної густини окисненого кристалу, що досягаються на “поличках” кінетичних кривих у кількох послідовних циклах відпалу, є різними (рис. 5, а). Така поведінка свідчить про наявність під час відпалу повільних процесів нереверсивного характеру.

Схожі до спостережуваних на 450 нм, відбуваються і на довжині хвилі 620 нм, що відповідає другому максимуму оптичного поглинання у видимій області, який зв’язують з іонами  $\text{Cr}^{4+} (d)$ . На ділянці кінетичної кривої, що відповідає окисненню, також спостерігається немонотонність. Проте, за високих температур поглинання, яке спостерігається на довжині хвилі 620 нм, є фактично сумою внесків як смуги  $\text{Cr}^{4+} (d)$ , так і “хвоста” інтенсивної смуги  $\text{Cr}^{4+} (a)$  (450 нм), що суттєво ускладнює подальший аналіз кінетики.

На відміну від кінетики на 620 нм, кінетична крива, отримана в ближній інфрачервоній області (1 100 нм) відповідає лише поглинанню іонами  $\text{Cr}^{4+} (d)$  і не містить внеску від інших смуг. Зміни оптичного поглинання цій області є незначними (рис. 5, б). Як видно з рисунка, характерний час, протягом якого відбуваються зміни оптичного поглинання в процесі окиснення та відновлення становить кілька десятків хвилин і є приблизно таким самим, як

для кінетичних кривих на інших досліджених довжинах хвиль, проте характерну немонотонність на кривій окиснення виявити важко через суттєво менше відношення сигнал/шум.

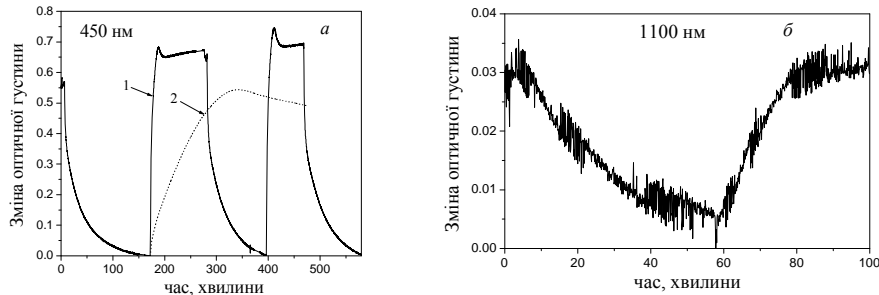
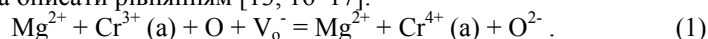


Рис. 5. Кінетичні криві відновлення/окиснення кристалу Mg:YAG в чистому O<sub>2</sub> на довжинах хвиль 450 нм (крива 1) (а) та 1 100 нм (б) (815°C). Для порівняння на рис. а показано також кінетичну криву (крива 2) для окиснення у штучному повітрі при 805°C

Математичне моделювання процесу високотемпературного відпалу кристалу Cr,Mg:YAG здійснювали на основі кінетичних залежностей, отриманих у серії експериментів, в яких як окиснювач було штучне повітря (рис. 3). Решта експериментальних кінетичних кривих використовували для перевірки низки зроблених під час моделювання припущень та формулювання відповідних коректив у фізичних висновках, що впливають із побудованої моделі. В основу математичних моделей було покладено такі положення, що є наслідками проведених експериментальних досліджень:

- 1) кінетика окиснення кристалу Cr,Mg:YAG на довжині хвилі 450 нм є немонотонною, що, вочевидь, зумовлено наявністю як мінімум двох процесів, що змінюють у протилежних напрямках концентрацію чотиривалентного хрому в октаедричних позиціях;
- 2) за тих самих температур кінетики відновлення кристала Cr,Mg:YAG є монотонними.
- 3) кінетика окиснення кристала Cr,Mg:YAG на довжині хвилі 1 100 нм за температури ~ 800°C є монотонною;
- 4) зміна оптичного поглинання, зумовлена зміною концентрації чотиривалентного хрому в тетраедричних позиціях, за температури ~ 800°C є незначною.

У процесі окислювального відпалу кристалів гранату дифузія кисню в кристал відбувається головно за вакансійним механізмом [17, 21]. Оскільки поперечні розміри досліджуваного зразка були на порядок вищі від його товщини, то процес дифузії вакансій за кристалом можна описати звичайним одномірним рівнянням дифузії. Перезарядження іонів хрому, що відбувається при цьому, можна описати рівнянням [13, 16–17]:



Квазіхімічну реакцію (1) розглядатимемо як таку, що відбувається миттєво. При цьому швидкість зростання сумарної концентрації чотиривалентного хрому буде дорівнювати взятій з протилежним знаком



швидкості зміни концентрації вакансій. Далі, вважатимемо, що зменшення концентрації  $\text{Cr}^{4+}(a)$  відбувається як квазіхімічна реакція



де  $X$  позначає деякий інший центр, що є в кристалі, зокрема, під ним може розумітися іон  $\text{Cr}^{4+}(d)$  або деякий комплекс, до складу якого входить іон  $\text{Cr}^{4+}(a)$ . Саме так описували утворення іонів  $\text{Cr}^{4+}(d)$  в [13, 16–17], де цей процес розглядали як такий, що супроводжується одночасною міграцією іона  $\text{Al}^{3+}$  з тетраедричної позиції до октаедричної. Вважаючи, що прямій реакції у (2) відповідає деяка константа швидкості  $k_a$ , а зворотній – константа  $k_{inv}$ , процеси, що відбуваються під час високотемпературного відпалу в кисневій атмосфері, можна описати такою системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_V}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_V}{\partial x^2} \\ \frac{\partial n_a}{\partial t} = -\frac{\partial n_V}{\partial t} - k_a n_a + k_{inv} n_X \\ n_V + n_a + n_X = N_{V0} = N_{comp} \end{cases} \quad (3)$$

Тут  $D$  – коефіцієнт дифузії вакансій,  $n_V$ ,  $n_a$ ,  $n_X$  – відповідно, концентрації вакансій,  $\text{Cr}^{4+}(a)$  та  $X$ -центрів у кристалі в певний момент часу  $t$ ,  $N_{V0}$  – концентрація вакансій  $V_o^-$  у повністю відновленому зразку;  $N_{comp}$  – концентрація центрів, що здійснюють зарядову компенсацію. Перше з рівнянь системи описує процес дифузії вакансій з кристалу, друге – зміну концентрації  $\text{Cr}^{4+}(a)$  внаслідок перезарядження  $\text{Cr}^{3+}(a) \rightarrow \text{Cr}^{4+}(a)$  та міграції  $\text{Cr}^{4+}(a) \leftrightarrow X$ . Останнє з рівнянь системи відповідає умові збереження електронейтральності. Під час запису (3) вважалось, що у повністю відновленому зразку весь хром є в зарядовому стані  $3+$ , тобто кисневі вакансії компенсуються центрами з концентрацією  $N_{comp}$ . У випадку, коли концентрація всіх інших типів дефектів, окрім кисневих вакансій та домішкових атомів хрому та магнію є незначною,  $N_{V0} = N_{comp} \approx N_{Mg}$ , де  $N_{Mg}$  – концентрація іонів  $\text{Mg}^{2+}$ .

Початковими умовами для концентрацій, що входять до (3), вважатимемо

$$n_V(t=0, x) = N_{V0}, \quad n_a(t=0, x) = 0, \quad n_X(t=0, x) = 0, \quad (4)$$

а граничні умови для рівняння, що описує дифузію вакансій, задамо у вигляді умов третього роду, які враховують скінчену величину часу життя кисневої вакансії у приповерхневому шарі:

$$D \frac{\partial n_V}{\partial x} = R n_V, \quad x = 0, \quad (5)$$

$$-D \frac{\partial n_V}{\partial x} = R n_V, \quad x = d,$$

де  $d$  – товщина кристалу;  $d = 680$  мкм для нашого зразка;  $R$  – коефіцієнт масопереносу;  $R = l_s / \tau_s$ ;  $l_s$  – товщина приповерхневого шару, в якому відбувається заповнення вакансій киснем;  $\tau_s$  – час життя вакансії в приповерхневому шарі. При малих часах життя  $\tau_s$  коефіцієнт масопереносу  $R \rightarrow \infty$  і гранична умова (5) переходить в умову першого роду

$n_V(t, x=0, d) = 0$ . Практично різниця між результатами, отриманими для граничних умов третього та першого роду для зразка з товщиною  $\sim 1$  мм стає несуттєвою при  $R/D \geq 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

Беручи до уваги, що зменшення концентрації  $\text{Cr}^{3+}(a)$  в процесі відпалу є незначним і таким, що практично не позначається на зміні оптичної характеристики кристалу  $\text{Cr:YAG}$ , додатково легованого лужноземельними елементами [17], та вважаючи, що поглинання  $\text{Cr}^{4+}(d)$  на довжині хвилі 450 нм також незначне, можна вважати, що зміна оптичної густини на цій довжині хвилі  $\Delta A(t)$  в процесі відпалу є результатом зміни концентрації лише  $\text{Cr}^{4+}(a)$ ,

$$\Delta A(t) = \beta_a \int_0^d n_a(t, x) dx, \text{ де } \beta_a - \text{коефіцієнт, зв'язаний із перерізом поглинання}$$

$\sigma_a$  співвідношенням  $\beta_a = \sigma_a / \ln 10$ .

Тоді, інтегруючи систему диференціальних рівнянь (3), отримуємо вираз для зміни оптичної густини:

$$\Delta A(t) = \beta_a N_{V0} d \frac{k_{inv}}{k_\Sigma} \left\{ 1 + \frac{k_d}{k_{inv}} \exp(-k_\Sigma t) - \frac{k_\Sigma}{k_{inv}} \frac{1}{d} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{8h^2}{d(h^2 + \lambda_k^2) + 2h\lambda_k^2} \frac{1}{k_\Sigma - D\lambda_k^2} \left[ \left( 1 - \frac{k_d}{k_\Sigma - D\lambda_k^2} \right) \exp(-D\lambda_k^2 t) + \frac{k_d}{k_\Sigma - D\lambda_k^2} \exp(-k_\Sigma t) \right] \right\}, \quad (6)$$

де  $k_\Sigma = k_d + k_{inv}$ ,  $h = R/D$ , а власні значення задачі Штурма-Ліувілля  $\lambda_k$  визначаються з трансцендентного рівняння

$$\text{tg}(\lambda_k d) = \frac{2h\lambda_k}{\lambda_k^2 - h^2}. \quad (7)$$

Підгоночними параметрами під час апроксимації експериментальних даних виразом (6) були коефіцієнт дифузії  $D$ , величина  $h_d = d \cdot R/D$ , швидкості міграції  $k_d$  та  $k_{inv}$  та коефіцієнт пропорційності  $k_V = \beta_a N_{V0} d$ .

Точність підгонки оцінювали за наведеним  $\chi^2$ -критерієм

$$\chi^2 = \frac{1}{N - N_{var}} \sum_{i=1}^N (\Delta A(t_i) - \Delta A_i^{exp})^2, \quad (8)$$

де  $N$  – число точок, в яких виконували підгонку;  $N_{var}$  – число підгоночних параметрів;  $\Delta A(t)$  – підгоночна функція;  $\Delta A_i^{exp}$  – експериментальне значення зміни оптичної густини для моменту часу  $t_i$ .

Зазначимо, що залежність (6) дає змогу лише якісно описати експериментальну кінетичну криву. Навіть зі оптимальних значень підгоночних параметрів розбіжність між моделлю та експериментом залишається суттєвою, як видно з рис. 8, на якому, наприклад, наведено результати найкращої апроксимації для  $890^\circ\text{C}$  (крива 1). Величина  $\chi^2$  при цьому становить  $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ .

Модель (3) може уточнюватись шляхом врахування кінцевого часу процесу перезарядки (1) та впливу на оптичну густину зміни концентрацій  $\text{Cr}^{4+}(d)$  та  $\text{Cr}^{3+}(a)$  під час відпалу. Останнє припущення ґрунтується на тому,

що, як було зазначено, поглинання іонами  $\text{Cr}^{3+}(a)$  за кімнатної температури відповідає смуга з максимумом на 432 нм. Поглинання  $\text{Cr}^{4+}(d)$  в околі 450 нм за кімнатної температури практично немає, проте за високих температур така можливість існує завдяки значному розширенню смуг поглинання. Уведення цих припущень збільшує кількість підгоночних параметрів з 5 до 8, проте, як свідчать наші розрахунки, це практично не змінює точності апроксимації експериментальних кінетичних кривих теоретичними залежностями: досягнуте зменшення  $\chi^2$  становить величину порядку 10%.

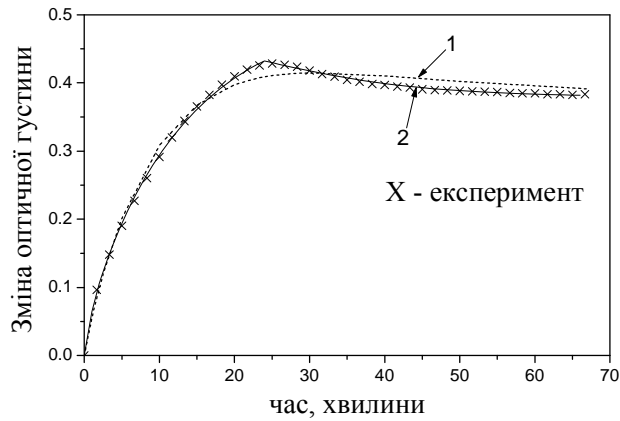


Рис. 6. Апроксимація кінетичної кривої зміни оптичної густини кристалу  $\text{Cr,Mg:YAG}$  на довжині хвилі 450 нм при відпалі у штучному повітрі при  $890^\circ\text{C}$ : 1 – апроксимація згідно з моделлю (3); 2 – апроксимація згідно з моделлю, що враховує індуктивну стадію процесу  $\text{Cr}^{4+}(a) \leftrightarrow \text{X}^{4+}$  (9). З метою кращого розділення показано кожену 100-ту експериментальну точку

Найадекватніший опис експериментальних даних забезпечений моделлю, в якій процес утворення  $X$ -центрів, розглядали, як такий, що починається не відразу після зміни атмосфери у пічці, а після проходження деякого часу  $t_0$ . Інакше кажучи, вважалось, що реакції (1) та (2) розділені деякою проміжною (індукційною) стадією, природа якої не може бути визначена на основі проведених у цій статті досліджень. В такій моделі систему диференціальних рівнянь, що описує динаміку процесів, які відбуваються під час відпалу, можна записати як:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_V}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_V}{\partial^2 x} \\ \frac{\partial n_a}{\partial t} = -\frac{\partial n_V}{\partial t}, \quad t \leq t_0 \\ \frac{\partial n_a}{\partial t} = -\frac{\partial n_V}{\partial t} - k_\Sigma (n_a - n_{a\infty}), \quad t > t_0 \\ n_a + n_X + n_V = N_{V0} = N_{comp} \end{cases} \quad (9)$$

Тут  $k_{\Sigma} = k_d + k_{inv}$ ,  $n_{a\infty} = \frac{k_{inv}}{k_{\Sigma}} N_{V0}$  – рівноважна концентрація  $Cr^{4+}$  ( $a$ ) після досягнення рівноважного стану.

Зміна оптичної густини, розрахована на основі розв'язків системи (9), має вигляд:

$$\Delta A(t) = \beta_a \int_0^d n_a(t, x) dx = \beta_a N_{V0} d \left\{ 1 - \frac{1}{d} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{8h^2}{d(h^2 + \lambda_k^2) + 2h\lambda_k^2} \frac{1}{\lambda_k^2} \exp(-D\lambda_k^2 t) \right\} \quad (10)$$

при  $t \leq t_0$ ,

$$\Delta A(t) = \beta_a N_{V0} d \left[ \eta \left( 1 + \left( \frac{\kappa}{\eta} - 1 \right) \exp(-k_{\Sigma}(t-t_0)) + \frac{1}{\eta d} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{8h^2}{d(h^2 + \lambda_k^2) + 2h\lambda_k^2} \frac{\exp(-D\lambda_k^2 t_0)}{1 - \frac{k_{a \rightarrow d}}{D\lambda_k^2}} \left\{ \exp(-k_{\Sigma}(t-t_0)) - \exp(-D\lambda_k^2(t-t_0)) \right\} \right) \right] \quad (11)$$

при  $t > t_0$ .

$$\text{В (11) } \kappa = \frac{\int_0^d n_a(t_0, x) dx}{N_{V0} d} = 1 - \frac{1}{d} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{8h^2}{d(h^2 + \lambda_k^2) + 2h\lambda_k^2} \frac{1}{\lambda_k^2} \exp(-D\lambda_k^2 t_0), \quad \eta = \frac{n_{a\infty}}{N_{V0}} = \frac{k_{inv}}{k_{\Sigma}}.$$

Підгоночними параметрами під час використання для апроксимації виразів (10)–(11) були величини  $D$ ,  $h_d = d \cdot R/D$ ,  $k_{\Sigma}$ ,  $t_0$ ,  $\eta$  та  $k_V = \beta_a N_{V0} d$ .

Ця модель показує високу точність апроксимації:  $\chi^2$  під час підгонки теоретичними залежностями (10)–(11) експериментальної кінетичної кривої, отриманої при 805°C становить  $1,638 \cdot 10^{-5}$ , при 890°C –  $4,88 \cdot 10^{-6}$  та при 995°C –  $8,62 \cdot 10^{-7}$ . Результати розрахунків кінетичних кривих наведено на рис. 6, а також, для порівняння із попередньою моделлю, на рис. 7. Характерний злам на теоретичній кривій в області максимуму відповідає часу  $t_0$  “вмикання” реакції (2).

На підставі факту наявності проміжної стадії у процесі окиснення робимо висновок, що  $X^{4+}$ -центри не можуть бути інтерпретовані як іони  $Cr^{4+}(d)$ . Справді, у протилежному випадку зміни в інфрачервоній смузі поглинання  $Cr^{4+}(d)$  (рис. 5, б) мали би починатися через достатньо значний проміжок часу  $t_0$  після зміни атмосфери у пічці; проте, всі експериментально спостережувані зміни в цій смузі розпочиналися безпосередньо після зміни атмосфери.

Отримані з апроксимацій значення коефіцієнтів дифузії за вакансійним механізмом змінюються від  $(9,27 \pm 0,13) \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с при 805°C до  $(3,77 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с при 995°C, а їх температурна залежність може бути апроксимована прямою в координатах Ареніуса (пряма 1, рис. 8, а). Розраховане значення енергії активації процесу дифузії за вакансійним механізмом становить  $1,321 \pm 0,002$  еВ, що є досить близьким до отриманої в [17] величини енергії активації дифузії в кристалі Cr,Ca:YAG 1,7 еВ.

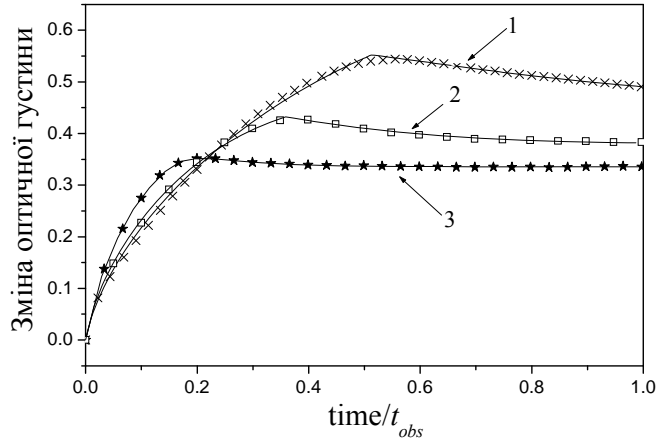


Рис. 7. Апроксимація кінетичних кривих зміни оптичної густини кристала Sr,Mg:YAG на довжині хвилі 450 нм під час відпалу у штучному повітрі при 805°C (1), 890°C (2), 995°C (3). Для кращого розділення показано кожну 400-ту експериментальну точку для 805°C, кожну 200-ту – для 890°C та кожну 70-ту для 995°C. Для кожної з кінетичних кривих час є нормованим на загальний час спостереження  $t_{obs}$ : 304,7 хв для 805°C, 66,9 хв для 890°C та 35,1 хв для 995°C

Константи швидкості прямого  $k_d$  та зворотного процесів  $k_{inv}$ , що описані рівнянням (2), можуть бути розраховані з отриманих з апроксимації  $k_{\Sigma}$  та  $\eta$ . Справді, використовуючи визначення цих параметрів апроксимації, легко визначити, що  $k_d = k_{\Sigma} \cdot (1 - \eta)$ ,  $k_{inv} = k_{\Sigma} \cdot \eta$ . Визначені в такий спосіб константи швидкості прямого  $k_d$  та зворотного процесів  $k_{inv}$  зростають з температурою та становлять  $k_d \sim 1,02 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{inv} \sim 1,40 \cdot 10^{-4} - 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Температурні залежності констант швидкостей реакцій добре апроксимуються прямими у координатах Арреніуса (рис. 8, б). Розраховані значення енергії активації становлять  $1,213 \pm 0,002 \text{ eV}$  для  $k_d$  та  $1,583 \pm 0,052 \text{ eV}$  для  $k_{inv}$ .

Коефіцієнт масопереносу  $R$  для процесу окиснення зростає з температурою від  $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$  при 805°C до  $3,47 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$  при 995°C. Це пов'язано насамперед із зменшенням з температурою часу життя вакансії у приповерхневому шарі  $\tau_s$  (як зазначено,  $R = l_s / \tau_s$ ).

Рівноважна відносна концентрація іонів  $\text{Sr}^{4+}$ (а)  $\eta$  також збільшується з температурою – від 0,578 при 805°C до 0,793 при 995°C. Це зумовлено характером температурних залежностей швидкостей реакції  $k_d$  та  $k_{inv}$ , який пов'язаний зі зростанням температурою відношення  $k_{inv}/k_{\Sigma}$  (як зазначалося вище,  $\eta = n_{a0}/N_{V0} = k_{inv}/k_{\Sigma}$ ).

Величина “часу затримки”  $t_0$  початку реакції (2) зменшується від 145 хв при 805°C до  $\sim 5$  хв при 995°C, тобто за наявності температури тривалість проміжної (індукційної) стадії зменшується.

Коефіцієнт  $k_V = \beta_a N_{V_0} d$  зменшується з температурою від 0,749 при 805°C до 0,423 при 995°C, що зумовлено, вочевидь, розширенням і зміщенням смуг поглинання, які спричиняють зменшення величини перерізу поглинання  $\sigma_a = \beta_a \cdot \ln 10$  на цій довжині хвилі.

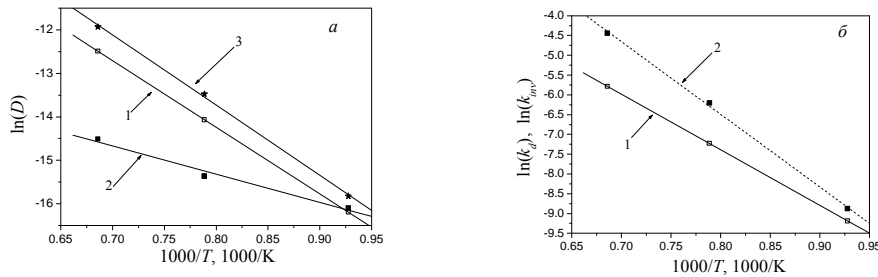
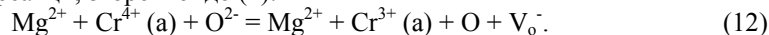
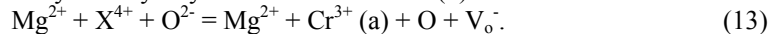


Рис. 8. Апроксимація температурних залежностей коефіцієнта дифузії  $D$  (а) та швидкостей реакцій  $k_d$ ,  $k_{mv}$  (б) прямими в координатах Ареніуса. На рис. а: 1 – для окиснення у штучному повітрі; 2 – для відновлення під час врахуванн одного дифузійного процесу; 3 – для відновлення при врахуванні двох дифузійних процесів; на рис. б: 1 – для  $k_d$ ; 2 – для  $k_{mv}$ .

На відміну від кінетичних кривих, отриманих під час відпалу в окиснювальній атмосфері, всі кінетики, записані під час відновного відпалу, є монотонними (рис. 3, б, рис. 5–7). Це свідчить про те, що процеси, які відбуваються під час відновного відпалу, не можуть бути представлені як квазіхімічні реакції (1)–(2), що відбуваються у зворотному напрямі з наявністю гіпотетичної індукційної стадії між ними. Справді, реакції (1)–(2) відповідають двом процесам, що протилежним чином змінюють концентрацію октаедрично координованого чотиривалентного хрому, зумовлюючи характерну для окиснювального відпалу немонотонність кінетики. Монотонність кінетичних кривих для випадку відновлення дає підстави припустити, що єдиним процесом, який змінює оптичну густину на довжині хвилі 450 нм є зменшення концентрації чотиривалентного хрому в октаедричних позиціях унаслідок його перезарядження. Цей процес описують квазіхімічної реакції, зворотної до (1):



Паралельно до цієї реакції, вочевидь, відбувається також перезарядження центрів  $\text{X}^{4+}$  без утворення іонів  $\text{Cr}^{4+}(\text{a})$  як проміжного продукту, а отже, і без зміни оптичної густини у смугах поглинання  $\text{Cr}^{4+}(\text{a})$ :



У припущенні, що тривалість реакції перезарядження є незначною порівняно із характерними часами процесу (одиноці–десятки хвилин), можна вважати, що швидкість зміни концентрації  $\text{Cr}^{4+}(\text{a})$  є пропорційною до взятої з протилежним знаком швидкості накопичення вакансій у кристалі, тобто, в кінцевому підсумку, швидкості дифузії вакансій. Під час запису відповідного рівняння потрібно врахувувати, що в перезарядженні  $\text{Cr}^{4+}(\text{a}) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{a})$  бере участь лише певна частка вакансій  $\zeta$  з тих, що продифундували до кристалу; решта вакансій бере участь у процесі перезарядження  $\text{X}^{4+}$ -центрів. Із

урахуванням всіх зроблених припущень процес відновлення можна описати такою системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_V}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_V}{\partial^2 x} \\ n_a / \zeta + n_V = N_{V0} \\ n_a / (n_a + n_X) = \zeta \end{cases} \quad (14)$$

Початковими умовами для процесу відновлення є

$$n_V(t=0, x) = 0, \quad n_a(t=0, x) = N_{a0}, \quad n_X(t=0, x) = N_{X0}, \quad (15)$$

а граничною умовою, як і для окиснення, є умова третього роду

$$-D \frac{\partial n_V}{\partial \bar{n}} = R(N_{V0} - n_V), \quad x=0, d, \quad (16)$$

$N_{V0} = N_{a0} + N_{X0}$  – рівноважна концентрація вакансій у кристалі, що, за відсутності інших типів компенсаторів, дорівнює концентрації іонів  $Mg^{2+}$ .

Визначаючи з (14) залежність концентрації  $Cr^{4+}(a)$  від часу та координати  $n_a(t, x)$  та інтегруючи її за товщиною зразка, отримуємо вираз для оптичної густини:

$$\Delta A(t) = \beta_a N_{V0} \zeta \sum_{k=0}^{\infty} \frac{8h^2}{d(h^2 + \lambda_k^2) + 2h\lambda_k^2} \frac{1}{\lambda_k^2} \exp(-D\lambda_k^2 t). \quad (17)$$

Апроксимація експериментальних кінетичних кривих зміни оптичної густини здійснювали виразом (17), при цьому підгоночними параметрами були величини  $D$ ,  $h_d = d \cdot R/D$  та  $k'_V = \beta_a N_{V0} \zeta d$ . Результати апроксимації показано на рис. 9.

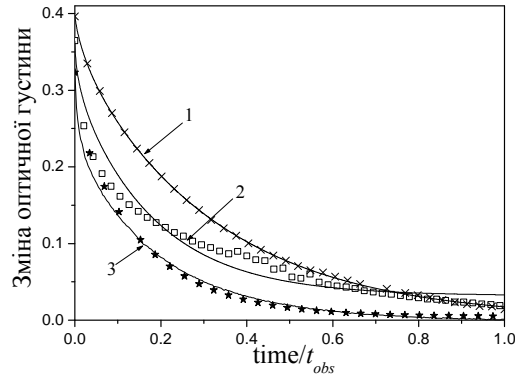


Рис. 9. Апроксимація кінетичних кривих зміни оптичної густини кристалу  $Cr,Mg:YAG$  на довжині хвилі 450 нм під час відпалу у відновлюючій атмосфері при 805°C (1), 900°C (2), 995°C (3). Для кращого розділення показано кожну 400-ту експериментальну точку для 805°C, кожну 200-ту – для 900°C та кожну 70-ту для 995°C. Для кожної з кінетичних кривих час є нормованим на загальний час спостереження  $t_{obs}$ : 288,8 хв для 805°C, 198,0 хв для 900°C та 97,6 хв для 995°C

Ця апроксимація є задовільною для експериментальної кривої, отриманої за температури 805°C – точність апроксимації для неї становить  $1,83 \cdot 10^{-6}$ . Для кінетичних кривих, отриманих при 900°C та 995°C точність апроксимації є нижчою ніж та, що має місце для випадку окиснення при тих самих температур –  $2,05 \cdot 10^{-4}$  для 900°C та  $3,88 \cdot 10^{-5}$  для 995°C. Отриманий з апроксимації коефіцієнт дифузії змінюється від  $(1,02 \pm 0,002) \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с при 805°C до  $(4,98 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с при 995°C, а відповідна енергія активації дифузії становить  $0,56 \pm 0,07$  еВ. Отож, для випадку кінетичної кривої, апроксимація якої є найточнішою (для 805°C), отримане значення коефіцієнта дифузії ( $1,02 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с) є близьким до того, що у випадку окиснення при тій самій температурі ( $9,27 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с).

Зазначимо, що кінетична крива, отримана при 900°C, є дещо спотворена (рис. 3, б, рис. 9, крива 2), вочевидь, унаслідок флуктуацій температури, що є одною з причин низької точності апроксимації. З іншого боку, можна показати, що всі кінетичні криві для випадку відновлення добре (з точністю порядку  $10^{-7}$ – $10^{-6}$ ) апроксимуються сумою двох виразів типу (17). Такий результат дає підстави припустити одночасне існування в кристалі двох механізмів дифузії. Якщо одним з них є, вочевидь, дифузія вакансій, то відносно природи іншого механізму з представлених експериментальних результатів важко зробити однозначні висновки. Зазначимо також, що друга, повільніша складова дифузії трапляється і в процесах окиснення – під час відпалу у кисні їй відповідає повільне зростання оптичної густини в областях “за” максимумами на рис. 5. За відпалів у штучному повітрі ця повільніша складова могла бути не зафіксована через значно менші часи окиснювального відпалу порівняно з відновлювальним при 900 та 995°C. Зазначимо, що за методом Левенберга–Марквардта вдається з достатньою точністю визначити лише один з коефіцієнтів дифузії, що змінюється від  $(1,344 \pm 0,019) \cdot 10^{-7}$  при 805°C до  $(6,61 \pm 0,54) \cdot 10^{-6}$  при 995°C. Визначена з нахилу прямої в координатах Ареніуса (рис. 8, а) величина енергії активації для цього дифузійного процесу становить  $1,392 \pm 0,044$  еВ, що є близьким до значення, отриманого для випадку окиснення.

Унаслідок проведених досліджень можна зробити такі висновки:

1. Відпал кристала Cr,Mg:YAG у відновній атмосфері спричинює зменшення, а відпал у окисній – зростання оптичного поглинання у видимій та ближній інфрачервоній області. У спектрі поглинання відновленого зразка за кімнатної температури простерігаються дві смуги поглинання в околі 430 та 600 нм, зумовлені поглинанням іонами Cr<sup>3+</sup> (а). Під час окиснення зразка виникає додаткове поглинання, зумовлене перезарядженням іонів хрому до Cr<sup>4+</sup> – смуги 280, 480, 630 та 1000 нм за кімнатної температури.
2. За температур відпалу ~ 800°C спектр додаткового поглинання, що виникає під час окиснення, може бути апроксимований чотирма гаусіанами, які відповідають чотирьом смугам поглинання. При цьому основні зміни відбуваються у смугах, які пов’язують із поглинанням чотиривалентного хрому, що є в октаедричних позиціях (197 та 481 нм).
3. У дослідженому інтервалі температур на кінетичних кривих зміни оптичної густини під час відпалу в окиснювальній (штучне повітря) атмосфері на довжині хвилі 450 нм спостерігається немонотонність (“сплеск”). Вона простежена також у смузі поглинання 620 нм, що є наслідком цієї смуги



перекривання зі смугою на 450 нм. У ближній інфрачервоній області онотонність на кінетичній кривій окиснення виявити важко через суттєво менше відношення сигнал/шум.

4. Кінетичні криві зміни оптичної густини у процесі відновлення, на відміну від випадку окиснення, є монотонними.

5. Під час проведення кількох послідовних циклів окиснення-відновлення кінетичні криві, отримані для однієї й тієї самої довжини хвилі є подібними. Проте значення оптичної густини окисненого кристала, що досягаються на “поличках” кінетичних кривих (тобто, близькі до рівноважних) у кількох послідовних циклах відпалу, є різними, що свідчить про наявність під час відпалу повільних процесів нереверсивного характеру.

6. Немонотонність кінетики окиснення кристала Cr,Mg:YAG за температур, нижчих від 1000°C зумовлена наявністю двох процесів, що змінюють у протилежних напрямках концентрацію чотиривалентного хрому в октаедричних позиціях, відповідального за поглинання на 450 нм. Збільшення оптичної густини на цій довжині хвилі відбувається за рахунок окиснення Cr<sup>3+</sup> в октаедричних позиціях до Cr<sup>4+</sup>. Одночасне зменшення оптичної густини пов’язують із процесом утворення деяких X<sup>4+</sup>-центрів, що не можуть бути інтерпретовані як іони Cr<sup>4+</sup> у тетраедричних позиціях.

7. Зміну оптичної густини на довжині хвилі 450 нм під час відпалу кристала Cr,Mg:YAG в окисній атмосфері описують моделлю, яка враховує наявність помітної проміжної (індуктивної) стадії між процесами, що протилежним чином змінюють концентрацію чотиривалентного хрому в октаедричних позиціях.

8. У процесі відновлення кристалу Cr,Mg:YAG перезарядження чотиривалентних іонів хрому в октаедричних позиціях та чотиривалентних іонів хрому, зв’язаних у X<sup>4+</sup>-центри, відбувається незалежно.

- 
1. *Zayhowskii J. J.* Microchip lasers // Lincoln Lab. J. 3. N 3. 1990. P. 427–445.
  2. *Ochrimchuk A. G., Shestakov A. V.* Performance of YAG:Cr<sup>4+</sup> laser crystal. Opt. Mater. 1994. Vol. 3. P. 1–13.
  3. *Shimony Y., Kalisky Y., Chai B. H. T.* Quantitative studies of Cr<sup>4+</sup>:YAG as a saturable absorber for Nd:YAG laser // Opt. Mater. 1995. Vol. 4. P. 547–551.
  4. *Shimony Y., Burshtein Z., Baranga A. B. A., Kalisky Y.* et al. Repetitive Q-switching of a CW Nd:YAG laser using Cr<sup>4+</sup>:YAG saturable absorbers, IEEE // J. of Quantum Electronics. 1996. Vol. 32. N 2. P. 305–310.
  5. *Матковський А. О.* Матеріали квантової електроніки. Л.: Ліга-Пресс, 2000.
  6. *Mierczyk Z.* Non-linear absorbers. Warszawa, Woiskowa Akademia Techniczna, 2000.
  7. *Kaminskii A. A.* Modern developments in the physics of crystalline laser materials. Phys. Status Solidi (A). 2003. Vol. 200. N 2. P. 215–296.
  8. *Sorokin E., Naumov S., Sorokina I.* Ultrabroadband infrared solid-state lasers. IEEE Journal of selected topics in Quantum Electronics. 2005. Vol. 11. N 3. P. 690–712.

9. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976. A32. P. 751–767.
10. *Крутова Л. И., Кулагин Н. А., Сандуленко В. А.* и др. Электронное состояние и позиции ионов хрома в кристаллах граната // *Физ. тверд. тела.* 1989. Т. 31. № 7. С. 170–175.
11. *Eilers H., Hommerich U., Jacobsen S. M., Yen W. M.* Spectroscopy and dynamics of  $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. N 22. P. 15505–15513.
12. *Henderson B., Gallagher H. G., Han T. P., Scott M. A.* Optical spectroscopy and optimal crystal growth of some  $\text{Cr}^{4+}$ -doped garnets. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2000. Vol. 12. P. 1927–1938.
13. *Гармаш В. М., Бородин Н. И., Ермакова Л. А.* и др. Влияние примесного состава на образование фототропных центров в кристаллах АИГ:Мg,Сг. – *Электронная техника. Сер. Лазерная техника и оптоэлектроника,* 1989. Т. 3. № 51. С. 20–25.
14. *Гармаш В. М., Житнюк В. А., Охримчук А. Г.* и др. Спектральные свойства кристаллов редкоземельных гранатов, содержащих примеси хрома и магния. *Известия АН СССР. Неорган. материалы.* 1990. Т. 26. № 8. С. 1700–1705.
15. *Mierczyk Z., Frukacz Z., Kisielewski J.* Influence of charge state of chromium ions on the bleaching dynamics of  $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$  non-linear absorbers. *Proc. SPIE,* 3186. 1997. P. 180–183.
16. *Ubizskii S. B., Melnyk S. S., Padlyak B. V., Matkovskii A. O.* et al. Chromium recharging processes in the  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mg},\text{Cr}$  single crystal under the reducing and oxidizing annealing influence. *Proceedings of International Conference on Solid State Crystals.* 9-12 October 2000, Zakopane, Poland, P. 63–68.
17. *Feldman R., Shimony Y., Burshtein Z.* Dynamics of chromium ion valence transformations in  $\text{Cr},\text{Ca}:\text{YAG}$  crystals used as laser gain and passive Q-switching media. *Optical Materials,* 2003. Vol. 24. P. 333–344.
18. *Sugimoto A., Nobe Y., Yamagishi K.* Crystal growth and optical characterization of  $\text{Cr},\text{Ca}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . *J. Cryst. Growth.* 1994. Vol. 140. P. 349–354.
19. *Kuck S., Petermann K., Pohlmann, U., Huber G.* Electronic and vibronic transitions of the  $\text{Cr}^{4+}$  – doped garnets  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . – *J. of Luminescence.* 1996. Vol. 68. P. 1–14.
20. *Ubizskii S. B., Syvorotka I. M., Melnyk S. S.* et al. Growth and characterization of  $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$  epitaxial films, *Proc. SPIE,* 3724. 1998. P. 353–357.
21. *Metselaar R., Larsen P. K.* Diffusion of oxygen vacancies in yttrium iron garnet investigated by dynamic conductivity measurements. *J. Phys. and Chem. Solids.* Vol. 37. 1976. P. 599–605.

**OPTICAL *IN-SITU* INVESTIGATION OF Cr,Mg:YAG CRYSTAL DURING  
REDUCTION/OXIDATION ANNEALING AT THE TEMPERATURES  
LOWER THAN 1 000°C****O. Buryy**

*Lviv Polytechnic National University,  
Bandera Str., 12, 79646 Lviv, Ukraine*

The optical absorption spectra of Cr,Mg:YAG crystals are studied at *in-situ* conditions during in reducing and oxidizing atmospheres at the temperatures until 1 000°C. The spectra in the visible and near-infrared regions are measured at temperatures up to 1 000°C. The kinetics of the recharging of chromium ions is studied in the temperature range between 800 and 1 000°C. The kinetics have been modeled by mathematical models that allow to describe the processes of Cr,Mg:YAG high-temperature annealing. The parameters of these models are determined from experimental kinetic curves fitting.

*Key words:* *in-situ* optical spectroscopy; reduction and oxidation kinetics; oxygen related defects; yttrium aluminium garnet.

Стаття надійшла до редколегії 02.07.2007

Прийнята до друку 08.07.2008