

О нестабильных центрах окраски в редкоземельных галлиевых гранатах

В.Г. Костишин

Введение

Перспективным классом материалов современной твердотельной электроники [1] являются редкоземельные галлиевые гранаты (РЗГГ). Монокристаллы РЗГГ используются в настоящее время в качестве высокоэффективных лазерных матриц [2-4], находят широкое применение как подложки для нанесения магнитных пленок при создании устройств магнитооптики и СВЧ-микродэлектроники [5, 6], применяются также в акустооптике [7], интегральной оптике [8] и ряде других областей.

Галлиевые гранаты привлекают внимание тем, что они обладают большей по сравнению с другими гранатами изоморфной емкостью и дают возможность в широких пределах изменять химический состав, позволяя тем самым подбирать требуемые для практического применения физические свойства кристаллов.

Объекты и методики экспериментальных исследований

Ввиду специфики практического применения РЗГГ, важной исследовательской задачей является изучение центров окраски (ЦО) в данных кристаллах. Целью настоящей работы было исследование в диапазоне длин волн 0,2 – 0,87 мкм и выяснение природы ЦО, возникающих в РЗГГ $Gd_3Ga_5O_{12}$ (ГГГ), $Gd_3Sc_{1,6}Ga_{3,4}O_{12}$ (ГСГГ) и $Nd_3Ga_5O_{12}$ (НГГ) при их выдержке в темноте.

Исследуемые кристаллы были выращены по методу Чохральского из сырья марки ОСЧ. Образцы для исследований представляли собой прямоугольники размером 15x15 мм и толщиной 0,3 – 0,7 мм, вырезанные из

булей монокристаллов вышеуказанных составов в плоскости (111). Оптические спектры пропускания регистрировались на спектрофотометре “Specord M-40”. Содержание неконтролируемой примеси в кристаллах определялось с помощью качественного спектрального анализа на спектрометре «Минилаб СЛ». Дополнительное поглощение (ДП) кристаллов определялось по формуле:

$$\Delta\alpha = (1/d) \cdot \ln(T_1/T_2), \quad (1)$$

где: T_1 – оптическое пропускание образца в исходном состоянии; T_2 – оптическое пропускание образца после его облучения (выдержки в темноте); d – толщина образца.

Концентрация образованных центров окраски рассчитывалась по формуле Смакулы-Декстора:

$$N = 0,87 \cdot 10^{17} \cdot (n/(n^2+2))^2 \cdot (1/f) \cdot \alpha_{max} \cdot \Delta E, \quad (2)$$

где: n – показатель преломления на длине волны, соответствующей максимуму поглощения; f – сила осциллятора; α_{max} – коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения, см^{-1} ; ΔE – ширина полосы поглощения на половине ее высоты, эВ.

Результаты эксперимента и их обсуждение

При выдержке объектов исследования в темноте (время выдержки составляло от одних до 30 суток) для кристаллов НГГ никаких изменений обнаружено не было. В то же время, для кристаллов ГГГ и ГСГГ уже при выдержке в темноте в течение 2 – 5 суток на их спектрах пропускания удавалось обнаружить два интенсивных пика дополнительного облучения (ДП) (см. рис. 1) с максимумами в районе 0,243 мкм и 0,275 мкм.

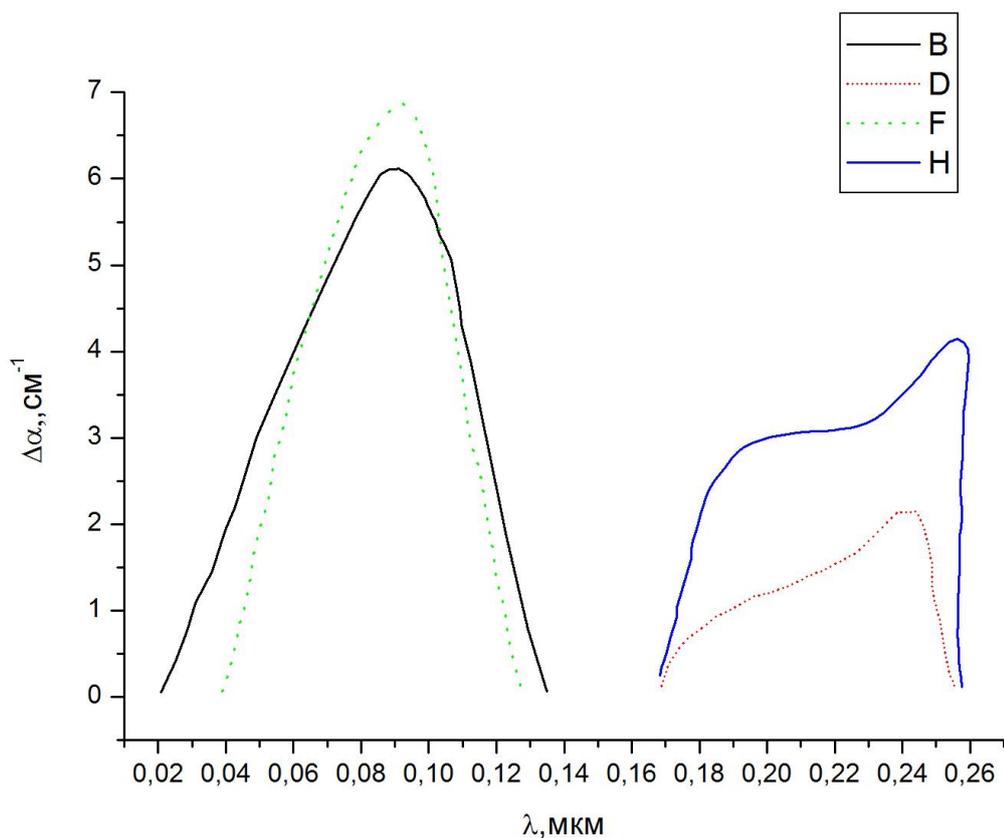


Рис. 1 – ДП в кристаллах ГГГ (F и D) и ГСГГ (B и H), обусловленное нестабильными ЦО, образующимися в темноте

Интенсивности пиков – практически одинаковы, что говорит о равной концентрации соответствующих им центров. Обнаруженные ЦО оказались термически нестойкими и нефотостойкими и гибли под воздействием температуры 80-100 °С в течение 15 – 20 мин, а под воздействием излучения видимого или инфракрасного диапазона в течение 30 – 60 минут.

Следует отметить, что наряду с проявлением в кристаллах ГГГ и ГСГГ при выдержке в темноте нестабильных ЦО, наблюдалось также незначительное (~ 0,1 нм) смещение края фундаментального поглощения в сторону больших значений длин волн.

Перейдем к анализу ЦО, возникающих в кристаллах ГГГ и ГСГГ при их выдержке в темноте. В литературе полосу поглощения в области 0,260 мкм приписывают либо ионам Fe^{3+} [9, 10], либо электронному центру, связанному с анионной вакансией (типа F-центра) [11]. С другой стороны, короткоживущее ДП, стабильное при хранении образцов в темноте и

1	$Gd_3Ga_5O_{12}$	основа	-	основа	-	десяти тысяч ные	тыс ячн ые	тыся чные	десят итыс ячны е	тыся чные и боль ше
2	$Gd_3Sc_{1,6}Ga_{3,4}O_{12}$	основа	-	основа	основа	-	тыс ячн ые	мень ше тыся чных	-	тыся чные
3	$Nd_3Ga_5O_{12}$	-	основа	основа	следы		тыс ячн ые	-	мень ше тыся чных	-

Нельзя связывать обнаруженное ДП и с кислородными вакансиями V^0_{O2-} , V^+_{O2-} и V^{2+}_{O2-} , поскольку кратковременная (15 – 20 мин) низкотемпературная (80 – 100 ° С) обработка как в вакууме, так и на воздухе приводит к уничтожению обоих типов центров. Кроме того, из результатов [13-17] видно, что кислородные вакансии в галлиевых гранатах не создают пиков ДП с максимумами в области 0,243 мкм и 0,275 мкм. Двухкратную ионизацию нейтральной кислородной вакансии V^0_{O2-} (F-центр) в галлиевых гранатах следует связывать с широкой полосой ДП с $\lambda_{max} = 0,345$ мкм, а ионизацию однозарядной вакансии кислорода V^+_{O2-} (F⁺-центр) – с полосой ДП с $\lambda_{max} = 0,417$ мкм [14-19].

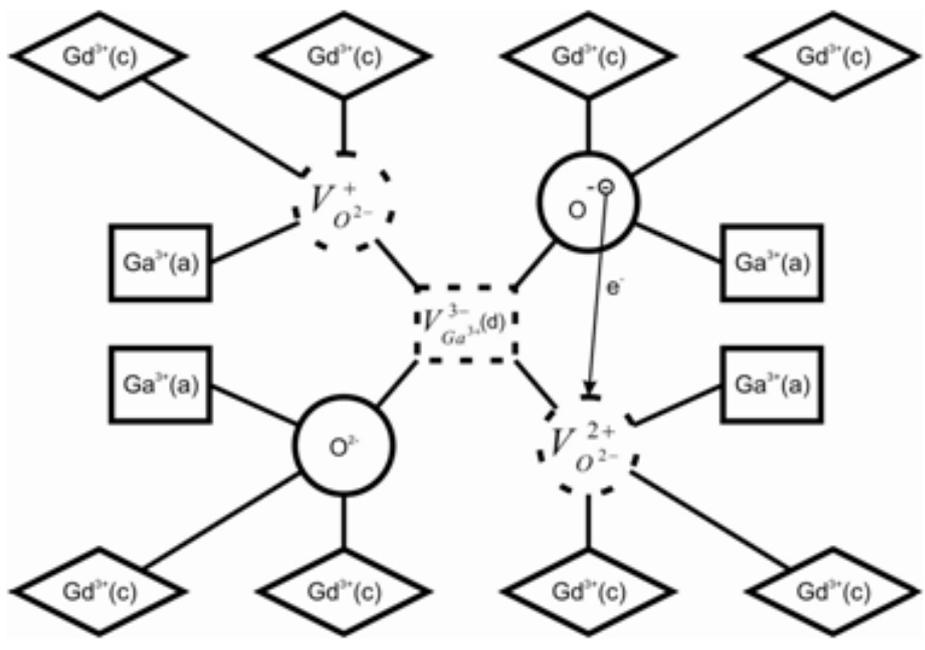
Для полной зарядовой компенсации одной вакансии галлия в кристаллической решетке галлиевого граната требуется образование в первой координационной сфере дефектов с суммарным зарядом «3+», например, одной двухзарядной кислородной вакансии V^{2+}_{O2-} и одной однозарядной V^+_{O2-} (F⁺-центр). Комплекс [$V^{3-}_{Ga3+} - V^{2+}_{O2-}$], «перетягивая» в сторону вакансии V^{2+}_{O2-} один из внешних электронов близлежащего иона кислорода, формирует в 2p-зоне последнего подвижную дырку (центр O⁻).

Таким образом, предполагается, что обнаруженные ЦО с $\lambda_{max1} = 0,243$ мкм и $\lambda_{max2} = 0,275$ мкм соответствуют дырочным центрам O⁻, находящимся вблизи комплексов [$V^{3-}_{Ga3+} - V^{2+}_{O2-}$]. На рис. 2 и рис. 3 представлены схемы образования дырочного центра O⁻ вблизи комплекса [$V^{3-}_{Ga3+} - V^{2+}_{O2-}$] для

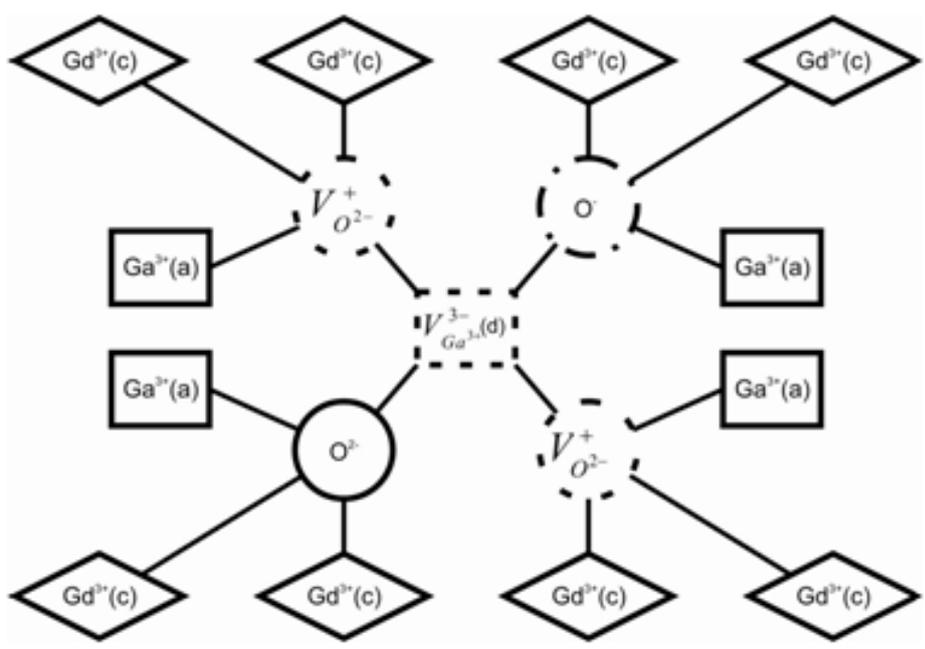
тетраэдрической (рис. 2) и октаэдрической (рис. 3) вакансии галлия $V_{Ga^{3+}}^{3-}$.

Наличие двух пиков объясняется наличием разного окружения дырочных центров O^- . Можно предположить, что низкоэнергетичному пику ($\lambda_{max} = 0,275$ мкм) соответствует дырочный центр O^- , связанный с вакансией галлия $V_{Ga^{3+}}^{3-}$ в октаэдрическом узле кристаллической решетки, а высокоэнергетичному пику ($\lambda_{max} = 0,243$ мкм) соответствует дырочный центр O^- , связанный с вакансией галлия $V_{Ga^{3+}}^{3-}$ в тетраэдрическом узле кристаллической решетки.

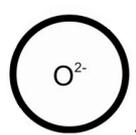
Следует отметить, что обнаруженные нестабильные дырочные центры с $\lambda_{max1} = 0,243$ мкм и $\lambda_{max2} = 0,275$ мкм, несомненно, существуют и в кристаллах НГГ, однако в последних они не были обнаружены с помощью оптической спектрофотометрии, поскольку «забиваются» положением края фундаментального поглощения, который находится в видимой части спектра.



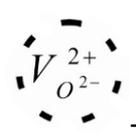
а)



б)

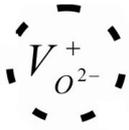


- ион кислорода в кристаллической решетке РЗГГ;



- двухзарядная кислородная вакансия в кристаллической решетке

РЗГГ;

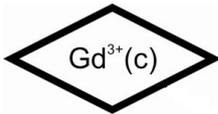


- однозарядная кислородная вакансия (F^+ - центр) в

кристаллической решетке РЗГГ;

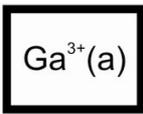


- дырочный центр O^- в кристаллической решетке РЗГГ;

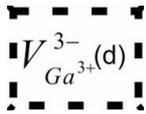


- ион Gd^{3+} в додекаэдрическом узле кристаллической решетки

РЗГГ;

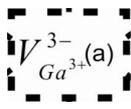


- ион Ga^{3+} в октаэдрическом узле кристаллической решетки РЗГГ;



- вакансия иона Ga^{3+} ($V^{3-}_{Ga^{3+}}$) в тетраэдрическом узле

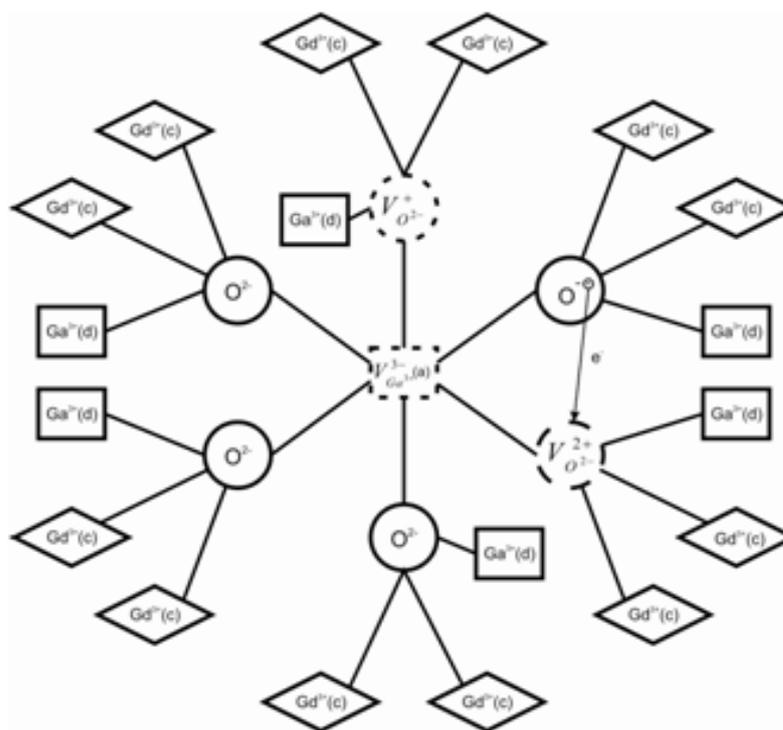
кристаллической решетки РЗГГ;



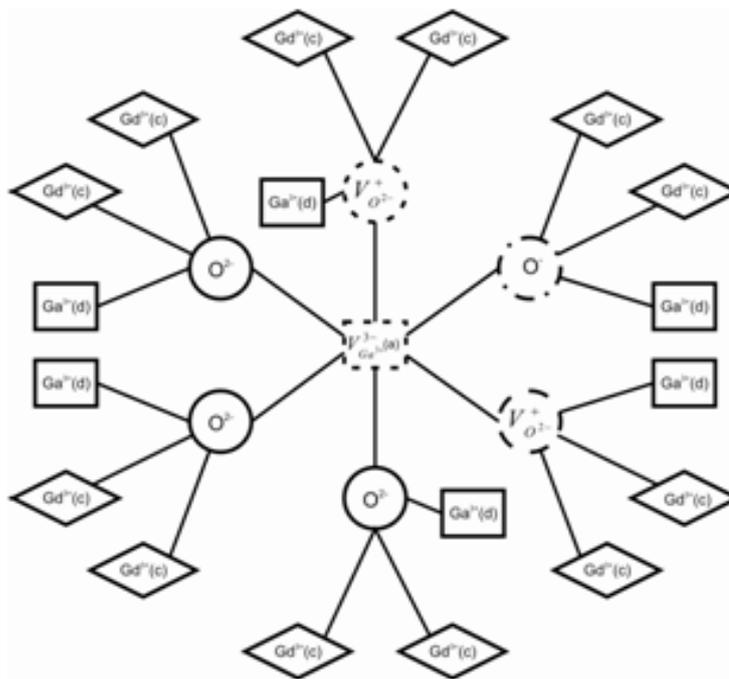
- вакансия иона Ga^{3+} ($V^{3-}_{Ga^{3+}}$) в октаэдрическом узле

кристаллической решетки РЗГГ.

Рис. 2 – Схематическое изображение формирования ответственного за нестабильное дополнительное поглощение ($\lambda_{max} = 0,243$ мкм) в РЗГГ дырочного центра O^- вблизи тетраэдрической вакансии галлия $V^{3-}_{Ga^{3+}}$. а) «перетягивание» на себя кислородной вакансией от близлежащего иона кислорода O^{2-} электрона e^- ; б) сформированный нестабильный дырочный центр O^-



а)



б)

Рис. 3 – Схематическое изображение формирования ответственного за нестабильное дополнительное поглощение ($\lambda_{\max} = 0,275$ мкм) в РЗГГ дырочного центра $O^{\cdot-}$ вблизи октаэдрической вакансии галлия $V_{Ga^{3+}}^{3-}$. а) «перетягивание» на себя кислородной вакансией от близлежащего иона кислорода O^{2-} электрона e^- ; б) сформированный нестабильный дырочный центр $O^{\cdot-}$

Заключение

В работе методами оптической спектрофотометрии и спектрального анализа изучено изменение оптических свойств выращенных по методу Чохральского монокристаллов $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_3Sc_{1,6}Ga_{3,4}O_{12}$ и $Nd_3Ga_5O_{12}$ при их выдержке в темноте. В результате исследований впервые обнаружено:

При выдержке в темноте в кристаллах ГТГ и ГСТГ образуются нестабильные ЦО с $\lambda_{max1} = 0,243$ мкм и $\lambda_{max2} = 0,275$ мкм и концентрацией $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Предполагается, что обнаруженные ЦО соответствуют дырочным центрам O^- , связанным с вакансиями галлия $V^{3-}_{Ga^{3+}}$ в тетраэдрических и октаэдрических узлах кристаллической решетки, соответственно, и образующимся вблизи комплексов $[V^{3-}_{Ga^{3+}} - V^{2+}_{O^{2-}}]$.

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка нового класса наноразмерных материалов на основе пленочных магнитных электретов и мультиферроиков для сверхплотной магнитной и магнитооптической записи информации» (ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРАКТ № 11.519.11.4026, тема №7219202)

Литература:

1. Борискин В.С., Гулякович Г.Н., Северцев В.Н. Организация мелкосерийного производства микросхем [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 2. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/789> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
2. Жариков Е.В., Ильичев Н.Н., Лаптев В.В. и др. [Текст] // Квантовая электроника, 1982. – №9, – С.568-572.
3. Жариков Е.В., Ильичев Н.Н., Лаптев В.В. и др. [Текст] // Квантовая электроника, 1983. – №10, –С.140-144.
4. Жариков Е.В., Ильичев Н.Н., Калитин С.П. и др. [Текст] // Препринт ФИАН, 1983. – № 20, –С.26-30.

5. Brandle C.D. [Текст] // J. Appl. Phys, 1978. – №49, –P.1855-1858.
6. Mateika D., Laurien R., Rusche Ch. [Текст] // J. Cryst. Growth, 1982. – V.56, –P.677-682.
7. Блистанов А.А. Акустические кристаллы [Текст]: Справочник под ред. М.П. Шаскольской / А.А. Блистанов. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. - 632 с.
8. Tien P.K., Martin R.J., Blank S.L. [Текст] // J.Appl. Phys. Lett, 1972. – V.21, – P.207-213.
9. Scott G.B., Page J.L. [Текст] // Phys. Stat. Sol. (b), 1977. – V.79. – P. 203-209.
10. Lacklison D.E., Scott G.B., Page J.L. [Текст] // Solid State Comms, 1974. – V.14, – P.861-866.
11. Arsenev P.A., Binert K.E., Francke R., Kustov E.E., Linda J.G. [Текст] // Phys. Stat. Sol. (a), 1973. –V.15, – P.71-78.
12. Ковалев Н.С., Иванов А.О., Дубровина Э.П. [Текст] // Квантовая электроника, 1981. – Т.8, – № 11, –С.2433-2438.
13. Жариков Е.В. [Текст] // Труды ИОФАН, 1990. – Т.26, – С.50-78.
14. Костишин В.Г., Летюк Л.М., Бугакова О.Е., Сендерзон Е.Р. [Текст] // Неорганические материалы, 1997. – Т.33, – № 7, – С. 853-857.
15. Kostishyn V.G., Shevchuk V.N., Bugakova O.E. [Текст] // Book of Abstracts International Scientific Workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering-fabrication, properties and application (OMEE-2009)”, 2009. – Lviv, – Ukraine, – P.135.
16. Kostishyn V.G., Kozhitov L.V., Shevchuk V.N., Bugakova O.E. [Текст] // Book of Abstracts 5th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research, EEIGM Nancy-France, November 4-5 2009. – P. 65.
17. Kostishyn V.G., Kozhitov L.V., Shevchuk V.N., Bugakova O.E. [Текст] // Book of Abstracts EURODIM 2010. 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials PECS, Hungary, 12-16 July 2010. – P. B63.
18. Костишин В.Г. Радиационно-стимулированные и

короноэлектретные изменения структуры и свойств феррогранатовых гетерокомпозиций [Текст]: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – М. МИСиС, 2009. – 48 с.

19. Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Булатов М.В., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М. Термоактивационная токовая спектроскопия электрически активных центров в эпитаксиальных монокристаллических пленках ферритов-гранатов $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$ [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, № 4 (часть 2). – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1403> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.