

Sci. – 2000. – № 154–155. – P. 206–210.

19. Варшава С.С., Вирт И.С., Курило И.В., Цюцюра Д.И. Фотозлектрические свойства монокристаллов $Hg_{1-x}Cd_xTe$, выращенных из газовой фазы // *Физ. и техн. полупроводников.* – 1999. – 33. – С. 1420–1422.

20. Virt I., Kuzma M., Wisz G., Rudyj I., Fruginiskii M., Kurilo I., Lopatynskii I. // *Mol. Phys. Reports.* – 1999. – 23. – P. 206–209.

21. Vlasenko O.I., Babentsov V.M., Vlasenko Z.K., Ponedilok A.V., Kurilo I.V., Rudyi I.O., Kremenitskiy V.V. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 1998. – 1. – P. 75–81.

22. Virt I.S., Kuzma M., Wisz G., Rudyi I.O., Frugynskiy M.S., Kurilo I.V., Lopatynskiy I.Ye. // *Can. J. Phys.* – 2001. – 79(6). – P. 947–954.

УДК 535.37+548.76

А. Матковський*, Д. Сугак**, С. Убізький*, П. Потера***, І. Сольський**,
Л. Григорьєва****, Д. Міллер****, В. Панкратов****, А. Сухоцький*******

*Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

**Інститут матеріалів НВП “Карат”, Львів, Україна

***Інститут фізики Жешувського університету, Польща

****Інститут фізики твердого тіла Латвійського університету, Рига, Латвія

*****Інститут фізики ПАН (Варшава, Польща)

РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНІ ДЕФЕКТИ В ЛАЗЕРНИХ КРИСТАЛАХ НА ОСНОВІ $GD_3GA_5O_{12}$

© Матковський А., Сугак Д., Убізький С., Потера П., Сольський І,
Григорьєва Л., Міллер Д., Панкратов В., Сухоцький А., 2002

**A. Matkovskii, D. Sugak, S. Ubizskii, P. Potera, I. Solskii, L.
Grygrieva, D. Miller, V. Pankratov, A. Suhocki**

RADIATION INDUCED DEFECTS IN THE LASER CRYSTALS BASED ON $GD_3GA_5O_{12}$ NOST

© Matkovskii A., Sugak D., Ubizskii S., Potera P., Solskii I., Grygrieva L.,
Miller D., Pankratov V., Suhocki A., 2002

Досліджено стабільні центри забарвлення (ЦЗ), що виникають у кристалах ГГГ під впливом опромінення гамма-квантами ($E = 1,25$ Мев, поглинуті дози до $2 \cdot 10^7$ Гр), та короткоживучі ЦЗ, створені імпульсним електронним пучком ($E = 250$ КеВ, тривалість імпульсу 10 нс, флюенс 10^{12} см⁻²). Показано, що при даних режимах опромінення зміни оптичних властивостей ГГГ зумовлені радіаційним перезарядженням генетичних дефектів кристалів. На основі вивчення спектрів поглинання неопромінених та опромінених зразків ГГГ встановлено залежність

між станом дефектної підсистеми свіжовирощених кристалів та типами центрів забарвлення, що індуковані радіацією. Запропоновано моделі стабільних та короткоживучих ЦЗ в кристалах ГГГ. Оцінено вплив індукованих радіацією ЦЗ на зміну генераційних властивостей монокристалів ГГГ:Nd.

Stable color centers (CC), which appear in the GGG-crystals under the influence of the gamma-quanta irradiation ($E = 1,25$ MeV, absorbed dose less than $2 \cdot 10^7$ Gy), and transient CC, created by the impulse beam of electrons ($E=250$ KeV, duration of the pulse 10 ns, fluence 10^{12} cm⁻²) were investigated in this work. It is shown, that the changes of the GGG optical properties at those irradiation conditions are connected with the recharge of the genetic defects of crystals. The radiation induced CC types depend on the state of the defect subsystem of as-grown crystals as it was established on the base of the absorption spectra studying. The models of the stable and transient CC in GGG crystals were proposed. The influence of the radiation induced CC on the GGG:Nd crystal lasing properties was estimated.

Монокристали $Gd_3Ga_5O_{12}$ (ГГГ), активовані іонами неодиму, є перспективними матеріалами для створення імпульсних твердотільних лазерів діапазону 1–1,5 мкм [1–3], які є основою оптичних систем моніторингу атмосфери, навігаційних приладів, що можуть працювати за межами земної атмосфери. При перебуванні лазерної системи на навколосемній орбіті апаратура піддається впливу потоків електронів, протонів, високоенергетичних космічних променів, і протягом, наприклад, 5 років поглинута доза може досягати величин 10^3 Гр [4]. Найбільш чутливим до дії радіації є активне середовище лазера. Опромінення призводить до виникнення в ньому центрів забарвлення (ЦЗ), що поглинають як випромінювання накачування (пасивні втрати), так і лазерне випромінювання (активні втрати). За часом життя ЦЗ поділяють на дві групи – стабільні центри забарвлення (СЦЗ), які зберігаються в кристалах протягом часу від десятків секунд до кількох місяців чи років після опромінення, та короткоживучі центри забарвлення (КЦЗ), які зникають в інтервалі часу 0–1 с з моменту припинення збудження [5–8]. СЦЗ відповідають, переважно, за пасивні втрати, КЦЗ – за активні [7–9]. Слід також зазначити, що між кількістю СЦЗ та КЦЗ існує певний зв'язок, так для кристалів YAG:Nd та GSGG:Cr,Nd було встановлено [9, 10], що в попередньо опромінених гамма-квантами активних елементах (в яких сформувалися СЦЗ) величина індукованого короткоживучого поглинання є більшою порівняно зі зразками, що попередньо не опромінювалися.

При роботі лазерів у полях іонізуючих випромінювань запобігти виникненню СЦЗ та КЦЗ практично неможливо. Використання резонансного діодного накачування в області 800 нм також не дозволяє позбавитися впливу індукованих ЦЗ на характеристики лазерів: попереднє опромінення гамма-квантами активних елементів лазерів з діодним накачуванням на основі кристалів YAP:Nd, YAG:Nd, GSGG:Nd знижує їх енергетичний вихід [11].

Необхідно також вказати, що не завжди ЦЗ, індуковані радіацією, негативно впливають на характеристики активних елементів твердотільних лазерів. У роботах [12, 13] описано явище сенсibiliзації стабільними центрами забарвлення випромінювання лазерів на основі кристалів YAG:Er в діапазоні ~3 мкм та CaF₂:Er в діапазоні ~1,5 мкм.

З наведеного вище зрозуміло, що дослідження природи ЦЗ та механізмів їх виникнення в лазерних кристалах є актуальними.

При дії іонізуючого випромінювання на кристали його енергія витрачається в основному на збудження електронної підсистеми кристала, тобто на іонізацію середовища [5]. Іонізаційні ефекти можуть призвести до зміни зарядового стану генетичних дефектів кристала і створення метастабільних іонізованих дефектів (іонізованих центрів), зокрема центрів забарвлення (ЦЗ). Незначна частина енергії випромінювання витрачається у пружних зіткненнях частинок випромінювання (електрони, важкі заряджені частинки та нейтрони) або вторинних частинок (комптонівські електрони чи вторинні атоми) з атомами кристала, утворюючи радіаційні дефекти зміщення (вакансії та міжвузлові атоми). Останні як і генетичні дефекти можна перезаряджати внаслідок іонізаційної дії опромінення, що призводить до створення додаткових іонізованих центрів того ж типу або нових центрів [14]. Якщо процес утворення радіаційних дефектів зміщення не обмежений процесами взаємної рекомбінації та дифузійно-контрольованими процесами перебудови дефектної підсистеми (що може мати місце при дуже великих флюенсах або інтенсивностях частинок опромінення, а також при високих температурах [14–16]), то ріст концентрації іонізованих центрів одного типу в кристалі при збільшенні флюенсу описується залежністю [14]

$$n(\Phi) = \left(n_0 - n_a \frac{\sigma_d}{\sigma_i} \right) (1 - e^{-\sigma_i \Phi}) + n_a \sigma_d \Phi, \quad (1)$$

де n_0 – концентрація генетичних дефектів; σ_i – переріз процесу зміни їх зарядового стану; n_a – концентрація атомів у кристалі; σ_d – повний переріз процесу дефектоутворення в підґратці кристала; Φ – флюенс частинок.

Перший доданок в (1) описує іонізацію генетичних дефектів, що насичується при перезарядженні всіх наявних ростових дефектів, а другий – утворення іонізованих центрів на дефектах зміщення. Для оцінки вкладу радіаційних дефектів зміщення в накопичення ЦЗ слід оцінити величину поперечного перерізу процесу ударного зміщення атомів кристала під дією випромінювань різного виду. Метод такого розрахунку на основі імітаційного моделювання каскадів атом-атомних зміщень описаний в [17], а результати розрахунку для різних умов опромінення, зокрема монокристалів ГГГ, наведені в [14, 17, 18].

Космічне випромінювання складається з високоенергетичних заряджених частинок, переважно протонів, з енергією порядку десятків МеВ. При взаємодії частинок космічного випромінювання з обшивкою космічного апарата виникають вторинне випромінювання, що складається з електронів, позитронів, гамма-квантів, переважно нижчих енергій. Для оцінки можливого внеску процесів ударного зміщення атомів зі своїх положень у кристалі в індуковані вторинним опроміненням ефекти, можна обмежитись аналізом дії електронного випромінювання з енергією до ~ 10 МеВ, оскільки взаємодія позитронів при пружному розсіянні буде аналогічною, а взаємодія гамма-квантів призведе до суттєво менших концентрацій радіаційних дефектів зміщення [5].

З рис. 1, на якому показано залежність концентрації радіаційних дефектів зміщення в окремих підґратках кристала ГГГ, що створюється одиничним флюенсом електронів, добре видно, що основним типом дефектів, які слід очікувати при пружних зміщеннях частинок кристала, є дефекти кисневої підґратки, причому при збільшенні енергії виромінювання їх частка зростає. На рис. 2 показані отримані згідно з (1) розрахункові дозові залежності утворення гіпотетичних центрів забарвлення на кисневих дефектах (генетичних та утворених пружним зміщенням) при опроміненні ГГГ електронами різних енергій відповідно до

даних для перерізів ударного зміщення атомів кисню, отриманих у [17]. З цих залежностей випливає, що ріст концентрації ЦЗ, які формуються на радіаційних дефектах зміщення, і пов'язані з ними зміни оптичних властивостей кристала ГГГ можна спостерігати при поглинутих дозах випромінювання вище 10^5 – 10^6 Гр. Аналогічна ситуація має місце і в інших кристалах складних оксидів [5, 14]. Тому при поглинутій дозі випромінювання до 10^3 – 10^5 Гр вкладом дефектів зміщення в індуковані опроміненнями зміни оптичних властивостей активних середовищ лазерів можна нехтувати, а основні радіаційно індуковані ефекти в них визначаються іонізаційною дією радіації на ростові дефекти кристала.

У цьому разі чутливість кристала до впливу радіації буде визначатися станом його дефектної підсистеми: концентрацією точкових дефектів структури, що виникли під час вирощування (вакансії, антивузлові дефекти), та вмістом неконтрольованих домішкових іонів. Взаємне співвідношення між різними типами дефектів зумовлено технологічними чинниками: чистотою вихідної сировини, параметрами процесу вирощування (швидкість обертання та витягування кристала), температурними градієнтами на межі “кристал-розплав”, атмосферою, в якій вирощується кристал. На сьогодні процеси формування, природа СЦЗ і КЦЗ та їх зв'язок із технологічними умовами отримання кристалів найбільш досліджені для YAG:Nd та YAP:Nd [19, 20]. Результати вивчення СЦЗ в GGG:Nd та їх впливу на генераційні властивості лазерів на основі цих кристалів наведені в роботі [18]. Там же було показано, що природа і механізми утворення ЦЗ ідентичні в кристалах GGG:Nd і номінально бездомішкових GGG і визначаються станом генетичної дефектної підсистеми матриці ГГГ.

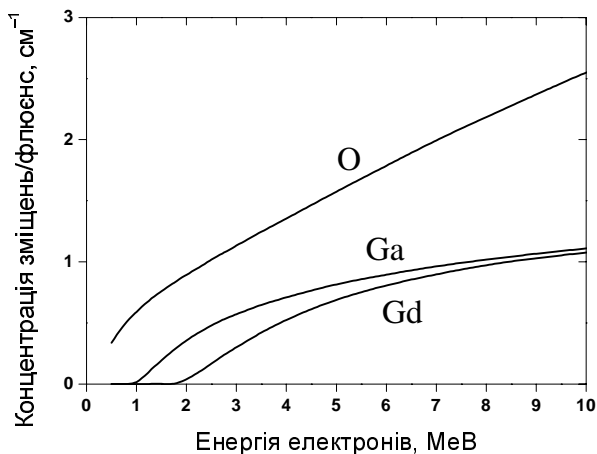


Рис. 1. Залежність концентрації зміщень, що утворюються при одиничному флюєнсі (1 см^{-2}) в підтратках ГГГ від енергії бомбардуючих електронів

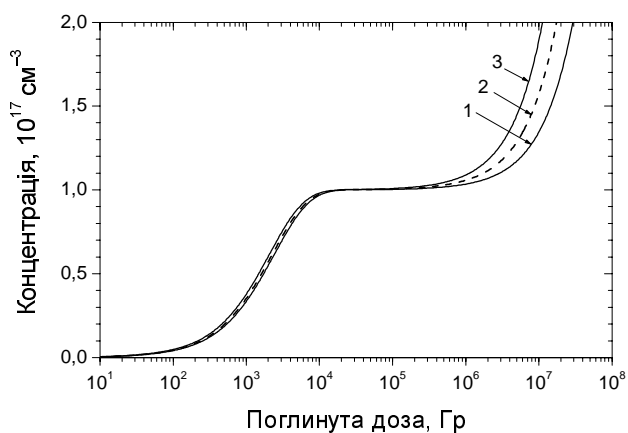


Рис. 2. Дозова залежність концентрації гіпотетичних ЦЗ на дефектах кисневої підтратки, що утворюються внаслідок перезарядки ростових дефектів та радіаційних дефектів зміщення в ГГГ після опромінення електронами з енергією 1,3 МеВ (1), 3,5 МеВ (2) і 7 МеВ (3). Розрахунки виконані у припущенні, що $\sigma_i = 10^{-13} \text{ см}^2$ не залежить від енергії електронів, $n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_d = 8,41 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ (1), $\sigma_d = 15,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ (2), $\sigma_d = 25,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ (3)

Ця робота присвячена дослідженню поглинання дефектних центрів, сформованих в кристалах GGG під час вирощування, а також стабільних та короткоживучих ЦЗ, які

виникають під впливом іонізуючого випромінювання в кристалах з різним станом генетичної дефектної підсистеми і які відповідно мають різні вихідні спектри поглинання. Крім того розглядається вплив опромінення на генераційні характеристики лазерних активних середовищ на основі ГГГ:Nd.

Монокристали ГГГ вирощувалися за методом Чохральського на установках фірми PHYSITHERM (Франція) з індукційним нагріванням та автоматичним контролем розмірів кристала. Вирощування проводилось з іридієвих тиглів в атмосфері, яка представляла собою суміш 98 % аргону та 2 % кисню. Для вирощування використовувалась сировина кваліфікації ОСЧ у вигляді оксидів гадолінію та галію. Конструкція теплового вузла росто-вої установки дозволяла отримувати кристали діаметром понад 75 мм і довжиною циліндричної частини до 500 мм.

Відомо [21], що в сировині для вирощування кристала практично завжди наявні домішки чотиривалентних елементів (Si, Zr). Присутність цих іонів шихті, якщо їх заряд не скомпенсовано іншими домішковими іонами, викликає утворення підвищеної концентрації вакансій у катіонній підгратці і призводить до гвинтового росту кристалів рідкісноземельних галієвих гранатів. З метою запобігання такому явищу в сировину перед вирощуванням додавалась певна кількість $((2...3) \times 10^{-3}$ мас. %) оксиду кальцію. Слід також зазначити, що практично неможливо запобігти попаданню у розплав іонів заліза та хрому, тому всі отримані кристали ГГГ містили неконтрольовані домішки цих іонів в концентраціях $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ мас. %.

Дослідження спектрів поглинання кристалів проводились на зразках, які були виготовлені з кристалів, отриманих у різних технологічних процесах. Зразки виготовлялися у вигляді плоскопаралельних полірованих пластин завтовшки 0,5–1 мм, орієнтованих у площині (111), та кубів з ребрами завдовжки 7 мм, орієнтованими вздовж головних кристалографічних напрямків, і гранями, полірованими до оптичної якості поверхні. Спектри поглинання реєстрували за допомогою спектрофотометрів SPECORD-M40 та UNICAM 340. Опромінення кристалів проводилося гамма-квантами джерела ^{60}Co до поглинутих доз 10^7 Гр.

КЦЗ збуджувалися імпульсним електронним пучком (тривалість імпульсу 10 нс, густина пучка 10^{12} см $^{-2}$, енергія частинок 250 кеВ). Кінетика зникнення КЦЗ вивчалася в часовому інтервалі від 0 до 5000 нс після закінчення дії збуджуючого імпульсу електронів. Методика вимірювань короткоживучого поглинання, індукованого потоками електронів, наведена в роботі [22].

У спектрах кристалів ГГГ (рис. 3) крім вузьких інтенсивних смуг поглинання в УФ області, що відповідають внутрішньоцентровим переходам f-електронів в іонах Gd^{3+} (переходи з основного стану $^8S_{7/2}$ на розщеплені у кристалічному полі мультиплету термів 6P , 6I та 6D), спостерігаються широкі смуги поглинання в областях ~ 37000 , ~ 29000 , та ~ 23000 см $^{-1}$, пов'язані із поглинанням точкових дефектів структури. Абсолютна та відносна інтенсивності цих смуг змінюються в різних зразках, що дозволяє припустити існування в свіжовирощених кристалах ГГГ принаймні трьох типів ЦЗ, зумовлених ростовими (генетичними) дефектами. Внаслідок досліджень великої кількості зразків ГГГ (сотні штук), спостережувані спектри поглинання були розділені на три характерні типи. Спектр типу I (рис. 3, а) є характерним для досконалих, номінально бездомішкових кристалів ГГГ, в ньому спостерігається лише незначне поглинання в області 29000 см $^{-1}$ (зразки кристалів, що мають такі вихідні спектри, будемо позначати ГГГ-1). У спектрі типу II (зразки ГГГ-2) спостерігається помітне поглинання в смузі 37000 см $^{-1}$ і незначне поглинання в областях 29000 см $^{-1}$ та 23000 см $^{-1}$ (рис. 3, б). У спектрі типу III (зразки ГГГ-3) присутнє поглинання в

смузі 37000 см^{-1} і з'являється інтенсивна смуга поглинання в області 29000 см^{-1} (рис. 3, в).

Розглянемо можливі точкові дефекти, що виникають у кристалах ГГГ при вирощуванні за методом Чохральського, і спричиняють поглинання у вказаних областях, а також беруть участь у процесах радіаційного перезарядження.

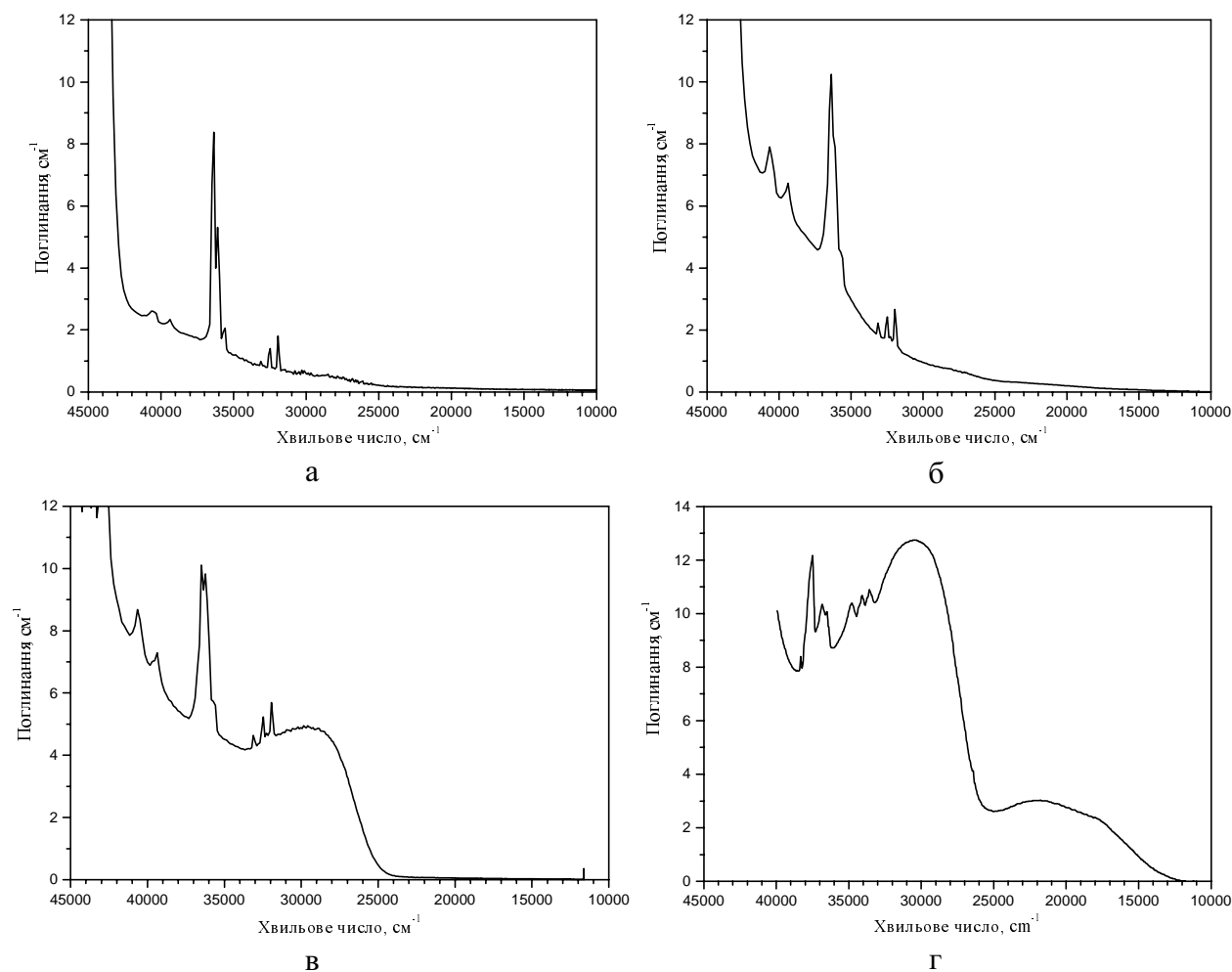
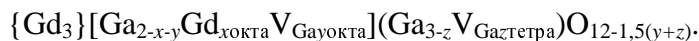


Рис. 3. Спектри оптичного поглинання свіжовирощених кристалів ГГГ

Розплав, з якого вирощується кристал ГГГ, на практиці є конгруентним, що зумовлено втратою частини оксиду галію внаслідок його випаровування з поверхні розплаву [23–25]. Втрата оксиду галію з одного боку викликає появу вакансій іонів галію (V_{Ga}) та кисню (V_{O}), а з іншого – призводить до входження іонів Gd^{3+} в октаедричні позиції галію, тобто до формування антивузлових дефектів. Тому склад нестехіометричного кристалу гадоліній-галієвого гранату може описуватися формулою:



За даними [25] величина x може досягати величин $0,03$ – $0,05$, а концентрація вакансій кисню та галію – значень 10^{19} см^{-3} [24]. Оскільки тетраедричних позицій в структурі гранату в 1,5 раза більше і частина октаедричних позицій галію заміщується іонами гадолінію, можна припустити, що V_{Ga} будуть переважно утворюватися в тетраедричних позиціях структури. Як відомо [26, 27] стеля валентної зони кристалів ГГГ формується 2р-станами іонів O^{2-} , а дно зони провідності – 4s-станами іонів Ga^{3+} , тому поява в структурі V_{Ga} та V_{O} призведе до розмиття краю власного поглинання. Отже, можна припустити, що смуга поглинання

в області $\sim 37000 \text{ см}^{-1}$ принаймні частково пов'язана із наявністю у кристалах катіонних та аніонних вакансій, зокрема комплексів $[\text{V}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{O}}]^-$. Оскільки, як вже йшлося вище, в кристалах ГГГ присутня певна кількість неконтрольованої домішки іонів заліза не можна виключати того, що в смугу в області $\sim 37000 \text{ см}^{-1}$ дає внесок поглинання іонів Fe^{3+} [28].

V_{Ga} та іони $\text{Gd}^{3+}_{\text{окта}}$ можуть виступати в структурі гранату місцями локалізації діркових O^- -центрів. В ГГГ, як і в інших складних оксидах, поглинання діркових центрів, локалізованих на дефектах катіонної підґратки лежить в області $29000\text{--}32000 \text{ см}^{-1}$ [29, 30].

До точкових дефектів у структурі гранату належать і домішкові іони, як спеціально введені до складу кристала (наприклад кальцій чи іони-активатори), так і ті, що потрапили до кристала внаслідок забруднення сировини чи з технологічного оснащення (залізо, хром, кремній, цирконій). Найбільш суттєво можуть вплинути на оптичні властивості кристалів домішки, які неізовалентні катіонам, що утворюють структуру кристала, а також домішкові іони, що можуть змінювати свою валентність (насамперед іони заліза і його групи).

Як вже було відмічено вище в кристал ГГГ завжди додається домішка кальцію. При концентрації кальцію близькій або рівній концентрації неконтрольованих домішок чотиривалентних іонів їх заряди взаємно компенсуються. Однак, якщо концентрація Ca^{2+} перевищує кількість чотиривалентних іонів, виникає необхідність компенсації відносного негативного заряду двовалентної домішки. Така компенсація відбувається шляхом утворення поблизу Ca^{2+} кисневих вакансій або F^- -центрів. Якщо перевищення концентрації двовалентної домішки над вмістом домішок чотиривалентних є суттєвим, то в кристалах переважно формуються комплексні центри забарвлення $[\text{Ca}^{2+}\text{F}^-]$, які поглинають у смугі з максимумом $\sim 29000 \text{ см}^{-1}$ [29, 31]. Зазначимо, що не можна відкидати можливість компенсації заряду двовалентної домішки шляхом утворення поблизу іона Ca^{2+} діркового O^- -центра. Як вже йшлося вище діркові центри локалізовані поблизу дефектів у катіонній підґратці поглинають в ГГГ у діапазоні $29000\text{--}32000 \text{ см}^{-1}$.

Методом локальної спектрофотометрії (дослідження спектрів поглинання в області діаметром 300 мкм з кроком 300 мкм вздовж радіуса пластини ГГГ, вирізаної перпендикулярно до осі росту) було встановлено, що навіть у межах одного кристала можуть виникати області, в яких інтенсивність поглинання в смугі з максимумом 29000 см^{-1} суттєво зростає. Це свідчить про те, що в цих областях концентрація Ca^{2+} перевищує концентрацію чотиривалентних домішок. Появу в межах одного кристала областей, в яких проявляються комплексні центри забарвлення і областей, в яких поглинання таких центрів не фіксується, можна пояснити зміною концентрацій домішкових іонів і супутніх дефектів внаслідок флуктуацій температури на межі поділу “кристал-розплав” під час вирощування. У деяких випадках області з підвищеною концентрацією двовалентних домішок і відповідно комплексних центрів забарвлення проявляються на поверхні пластин гадоліній галієвого гранату, що пройшли хіміко-механічне полірування, у вигляді концентричних кілець, утворених плоскодонними ямками травлення (рис. 4). Відомо, що плоскодонні ямки травлення на поверхні монокристалічних матеріалів з'являються в областях з підвищеним вмістом точкових дефектів (домішки, вакансії) [32].

Для порівняння було досліджено також кристал ГГГ, легований іонами Ca^{2+} до концентрацій $8 \times 10^{-3} \text{ мас. \%}$ (ГГГ-4). Спектр цього кристала зображений на рис. 3, г. Характерними особливостями цього спектра є інтенсивна смуга з максимумом 29000 см^{-1} , пов'язана із комплексними центрами забарвлення, та помітне поглинання в області 23000 см^{-1} , яке зумовлено поглинанням F-центрів [29, 31]. Поглинання F-центрів у спектральній області

25000–20000 cm^{-1} спостерігалось також і в інших оксидних кристалах [33, 34].

Опромінення гамма-квантами зразків ГГГ, що мають різні вихідні спектри, призводить до виникнення додаткового поглинання, спектри якого також суттєво відрізняються для кристалів різних типів (рис. 5).

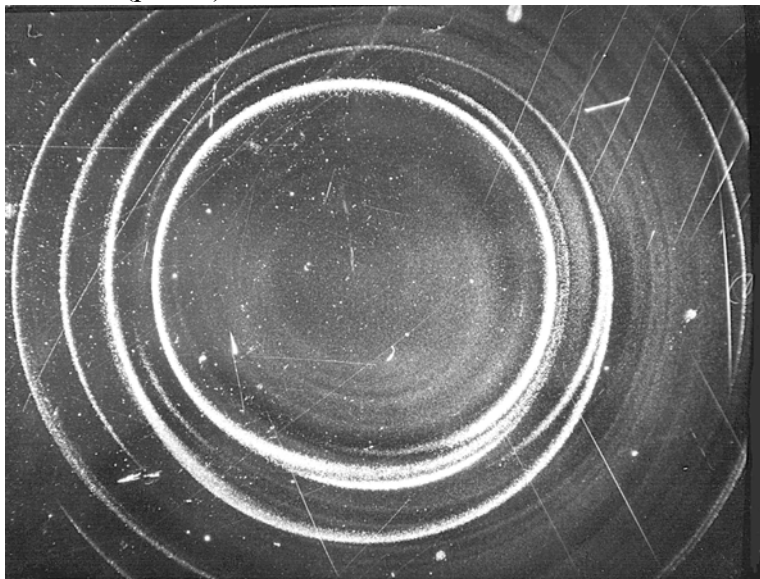


Рис. 4. Фотографія поверхні пластини кристала ГГГ, який містить області з підвищеною концентрацією іонів Ca^{2+} (світлі кола)

Для зразків ГГГ-1 і ГГГ-2 (рис. 5, а, б) спектр індукованого ДП має вигляд, зображений на рис. 5, а, б. Електрони, що виникають під час іонізації, захоплюються кисневими вакансіями, а також іонами Fe^{3+} . Дірки можуть локалізуватися на V_{Ga} , іонах $\text{Gd}^{3+}_{\text{окта}}$ та поблизу домішок Ca^{2+} . Просвітлення в області краю фундаментального поглинання зумовлено зміною зарядового стану V_{Ga} та V_{O} , а також, можливо, перезарядженням $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Смуга поглинання в області 29000–32000 cm^{-1} відповідає індукованим дірковим центрам, в області 23000–25000 cm^{-1} – поглинанню індукованих F-центрів. Внесок у високоенергетичну смугу можуть робити також іони Fe^{2+} .

У ДП гамма-опроміненого зразка ГГГ-3 (рис. 3, в), реєструється лише одна смуга з максимумом, близьким до 32000 cm^{-1} (рис. 5, в). Цей факт можна пояснити, припустивши, що в цих кристалах компенсація заряду може відбуватися як шляхом виникнення центрів $[\text{Ca}^{2+}\text{F}^+]$, так і за рахунок компенсації зарядів домішок ізольованими кисневими вакансіями (одна киснева вакансія компенсує заряд двох іонів кальцію). Під впливом гамма-квантів іон O^{2-} втрачає електрон, який захоплюється кисневою вакансією, що знаходиться поблизу іона Ca^{2+} , з утворенням центра $[\text{Ca}^{2+}\text{F}^+]$, а дірка O^- стабілізується іншим іоном Ca^{2+} . Збільшення концентрації центрів $[\text{Ca}^{2+}\text{F}^+]$ і $[\text{Ca}^{2+}\text{O}^-]$ викликає зростання спостережуваного поглинання (рис. 5, в).

ДП опромінених гамма-квантами кристалів ГГГ, які містять Са в концентраціях 8×10^{-3} мас. % (рис. 5, г), кардинально відрізняється від спектрів ДП зразків ГГГІ–ГГГІІІ. У цьому випадку домінуючу роль у процесах радіаційної перезарядки відіграють центри $[\text{Ca}^{2+}\text{F}^+]$, зумовлені надлишком двовалентних домішок. Під дією гамма-квантів відбувається іонізація комплексних центрів, що знижує поглинання в області 29 000 cm^{-1} . Іонізовані комплексні центри викликають $[\text{Ca}^{2+}\text{V}_{\text{O}}]^-$ поглинання в смузі 37 000 cm^{-1} , а електрони захоплю-

ються кисневими вакансіями з утворенням F-центрів, що поглинають в смузі $23\,000\text{ см}^{-1}$.

Для досліджень короткоживучих змін оптичних властивостей, які відбуваються під впливом імпульсного електронного опромінення, були вибрані зразки ГГГ-1 та ГГГ-3. Оскільки під дією електронного пучка зміни оптичних властивостей кристалів спотерігаються та рееструються в тонких шарах кристала, товщину яких коректно визначити неможливо, для опису індукованого поглинання вимірювалася додаткова оптична густина (ДОГ), яку набуває кристал під впливом опромінення.

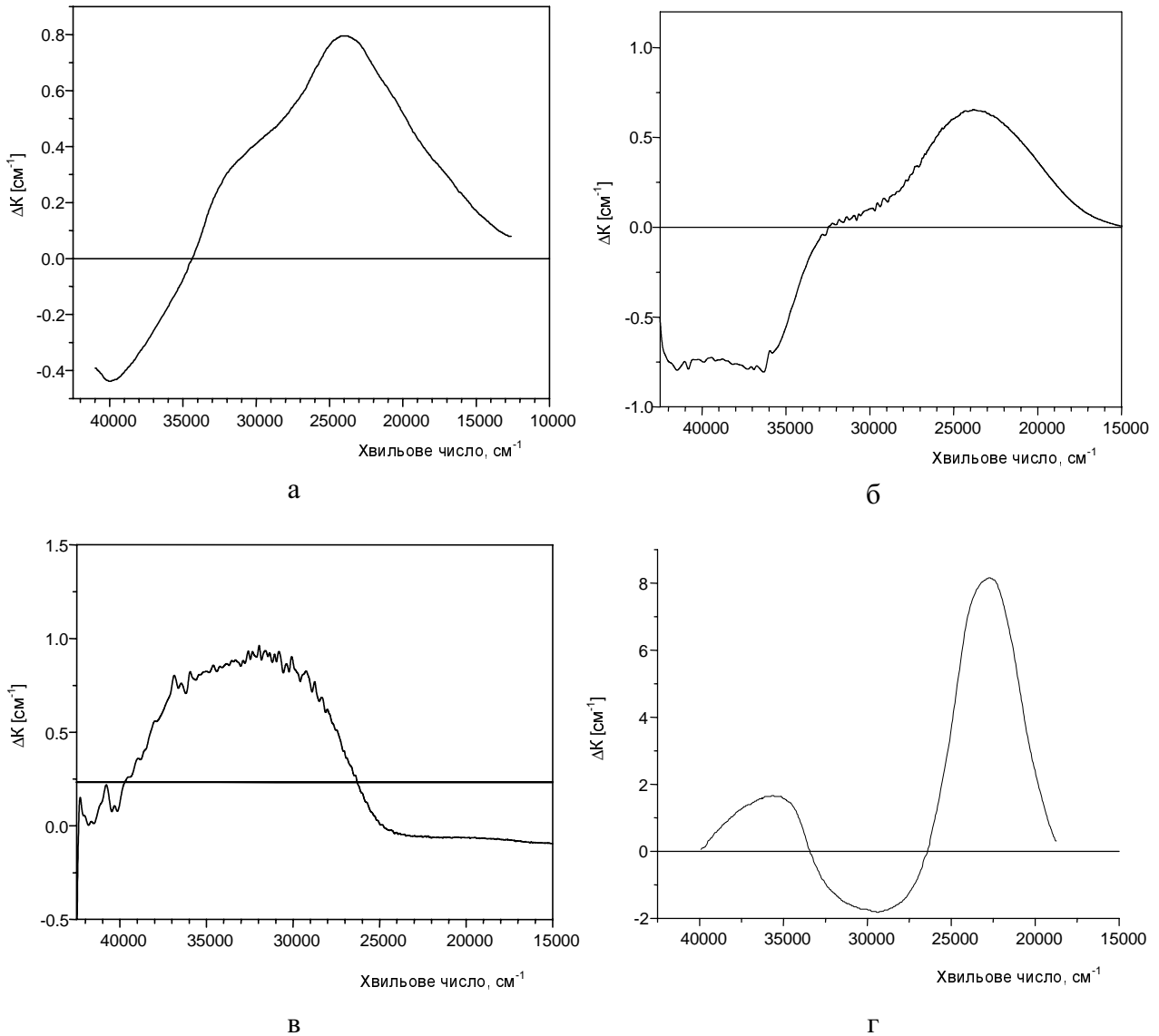


Рис. 5. Спектри ДП, викликаного γ -опромінення ($D = 10^5\text{ Гр}$), що виникає у зразках ГГГ, які мали різні вихідні спектри (позначення як на рис. 1)

Спектри ДОГ індукованої потоком електронів являють собою широку смугу з двома максимумами в областях $14\,000\text{--}17\,000\text{ см}^{-1}$ та $22\,000\text{--}26\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 6) [35]. Форма спектрів ДОГ зразків ГГГ-1 та ГГГ-3 однакова, але величина ДОГ у зразку ГГГ-3 при кімнатній температурі приблизно 1,7 раза більша, ніж у зразку ГГГ-1. Крім того відносні величини коротко- та високоенергетичних максимумів у спектрах зразків є різними – величина ДОГ в

області 22000–26000 см^{-1} для кристала ГГГ-3 є вищою. Величина низькоенергетичного максимуму ДОГ зростає приблизно в 1,2 раза і після попереднього опромінення зразків гамма-квантами. Кінетика руйнування КЦЗ досліджуваних зразків має подібний характер.

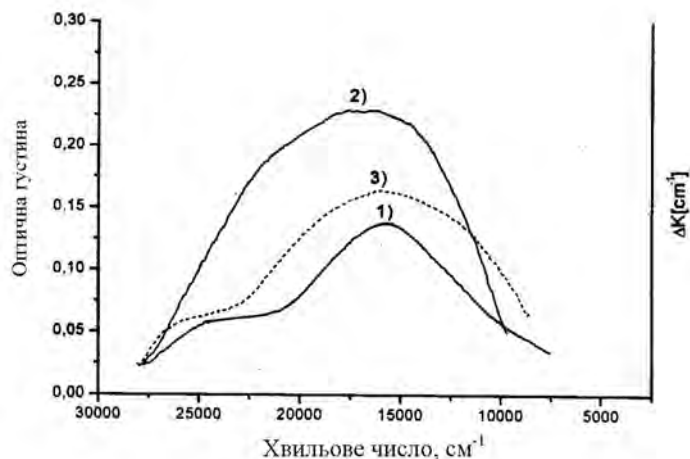


Рис. 6. Спектри ДОГ індукованої електронами у зразках ГГГ-1 (1), ГГГ-3 (2) та ГГГ-1, попередньо опроміненого гамма-квантами дозою 10^5 Гр (3)

якому проводився експеримент); D_1 – максимальне значення ДОГ при даному хвильовому числі першого центра в момент початку вимірювання (припинення збудження); D_2 – максимальне значення ДОГ при даному хвильовому числі другого центра в момент початку вимірювання (припинення збудження); τ_1 – час життя першого центра; τ_2 – час життя другого центра. Параметри формули наведені в таблиці.

Параметри формули (2)

Параметр	Величина параметра	
Хвильове число спостереження	14000 см^{-1}	22000 см^{-1}
D_0	0,06	0,03
D_1	0,02	0,02
D_2	0,06	0,03
τ_1	725 нс	800 нс
τ_2	66,3 нс	23,5 нс

Аналізуючи графічні дані (рис. 6, 7) та дані табл.1 можна припустити, що перший центр з часом життя в межах 700–800 нс поглинає в області 22000–26000 см^{-1} , а другий центр з часом життя на два порядки меншим, поглинає в області 14000–17000 см^{-1} .

Оскільки спектральна область поглинання високоенергетичного КЦЗ (22000–26000 см^{-1}) практично збігається з областю поглинання стабільних ЦЗ F-типу, описаних вище, можна припустити що короткоживуче поглинання в цій області зумовлено тою часткою центрів F-типу, яка розпадається відразу після припинення збудження. Центром, що має максимум поглинання у низькоенергетичній області за аналогією з результатами досліджень КЦЗ в

На рис. 7 показано кінетичні залежності руйнування короткоживучої ДОГ зразка ГГГ-1 для значень хвильових чисел 14 000 та 22 000 см^{-1} . Кінетичні криві добре апроксимуються сумою двох експонент. Тобто внесок у поглинання в області кожного з піків дають два центри з суттєво різними часами життя. Аналітично при кімнатній температурі це можна представити формулою

$$D = D_0 + D_1 \exp(t/\tau_1) + D_2 \exp(t/\tau_2), \quad (2)$$

де D – біжуче значення величини ДОГ; D_0 – величина оптичної густини характерна для зразка при даному хвильовому числі після релаксації індукованої ДОГ (у кінці інтервалу часу, в

інших оксидних кристалах ($Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, $LiNbO_3$, $KNbO_3$ [34, 36–38]), можна вважати ізольований F^+ -центр або автолокалізовані O^- -центри.

Зростання величини короткоживучої ДОГ у зразку ГГГ-3 і зразку ГГГ-1 після опромінення можна пояснити збільшенням концентрацій генетичних та радіаційних дефектів у цих зразках відповідно.

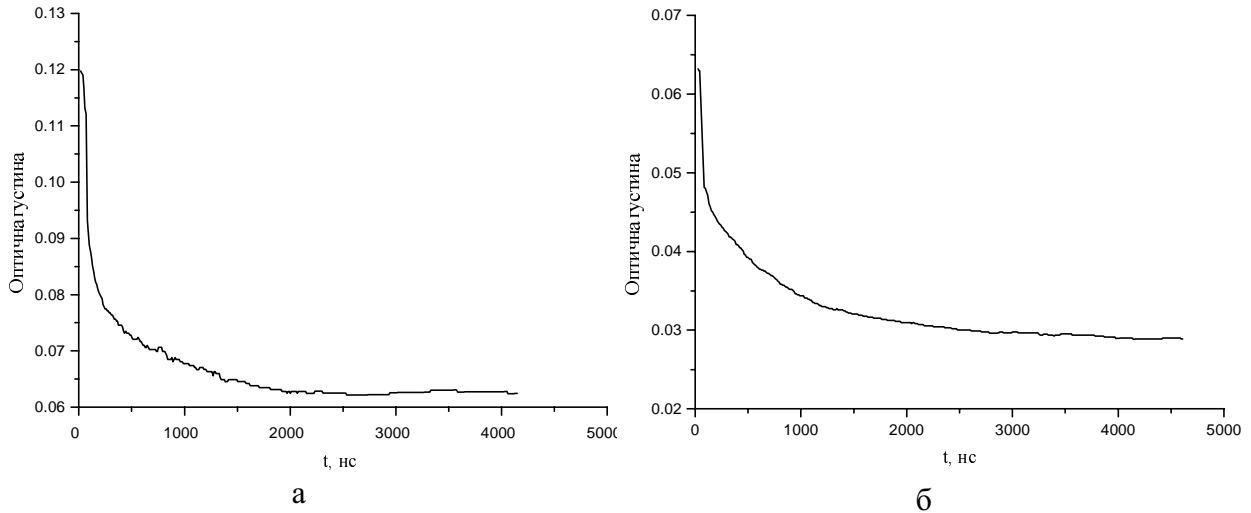


Рис. 7. Кінетика руйнування короткоживучої ДОГ зразка ГГГ-1 для значень хвильових чисел $14\,000\text{ см}^{-1}$ (а) та $22\,000\text{ см}^{-1}$ (б)

Наприкінці розглянемо вплив ЦЗ на генераційні характеристики кристалів ГГГ:Nd порівняно з відомими даними для найбільш досліджених кристалів ІАГ:Nd та ІАП:Nd. Для активних елементів ІАГ:Nd, що використовуються в лазерах із ламповим накачуванням суттєве погіршення експлуатаційних характеристик спостерігається вже при поглинутих дозах гамма-опромінення 10^2 Гр, а при дозі 10^4 Гр ефективність лазера знижується в два рази [39]. Для активних елементів ІАП:Nd при поглинутих дозах 10^2 Гр ефективність спадає у чотири рази, а при дозах, більших 10^4 Гр, відбувається навіть зрив генерації лазера [40]. Дослідження впливу гамма-квантів на генераційні властивості активних елементів на основі ГГГ:Nd показали, що при поглинутих дозах 10^3 Гр не зареєстровано суттєвих змін енергетичних характеристик лазерів [18]. На рис. 8 показана залежність вихідної енергії лазера на основі ГГГ:Nd від енергії лампи накачування для випадку неопроміненого активного елемента та елемента, опроміненого гамма-квантами дозою $2,6 \cdot 10^7$ Гр. Як видно з рис. 8 при такій поглинутій дозі ефективність лазера спадає в два рази. Ці дані отримано при використанні в резонаторі лазера скляного

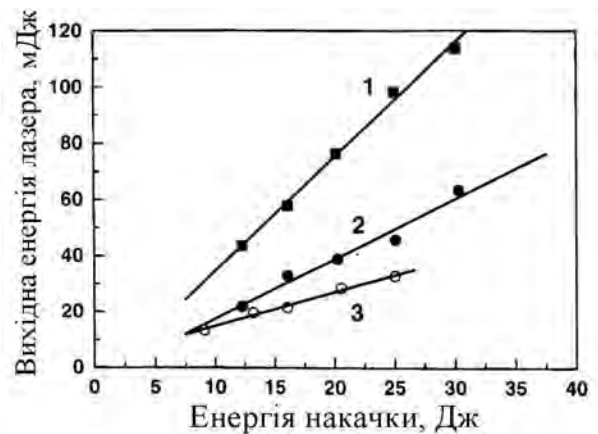


Рис. 8. Залежність вихідної енергії лазера з активним елементом ГГГ:Nd на довжині хвилі $1,06\text{ мкм}$ від енергії накачування для неопроміненого активного елемента (1) та для активного елемента опроміненого дозою $2,6 \cdot 10^7$ Гр при наявності у резонаторі (1, 2) та без (3) фільтра УФ випромінювання

фільтра, який відсікає УФ частину спектра випромінювання лампи накачування. При відсутності фільтра зниження енергетичних характеристик стає суттєвішим. Такі результати можна пояснити тим, що поряд з СЦЗ під впливом УФ світла під час накачування в кристалах ГГГ утворюються КЦЗ.

Висновки

У свіжовирощених кристалах ГГГ проявляються характерні смуги поглинання в областях $37\ 000$, $29\ 000$, $23\ 000\ \text{см}^{-1}$, зумовлені наявністю ростових точкових дефектів, причому абсолютні та відносні інтенсивності смуг можуть бути різними як для кристалів, вирощених у різних технологічних процесах, так і для зразків, вирізаних з різних частин тої самої булі. Поглинання в області $37\ 000\ \text{см}^{-1}$ зумовлено наявністю вакансій кисню, вакансій галію та їх комплексів, а також присутністю неконтрольованої домішки іонів Fe^{3+} ; поглинання в області $29\ 000\ \text{см}^{-1}$ пов'язано із комплексними центрами $[\text{Ca}^{2+}\text{F}^+]$, а також дірковими O^- -центрами, які можуть локалізуватися поблизу іонів Ca^{2+} або $\text{Gd}^{3+}_{\text{окта}}$; за поглинання в області $23\ 000\ \text{см}^{-1}$ відповідають F-центри;

У результаті флуктуацій температури під час вирощування можливо виникнення в межах одного кристала областей з підвищеною відносно середньої концентрацією Ca^{2+} . Ці області можуть проявлятися на поверхні пластин кристалів у вигляді скупчень плоскодонних ямок травлення. Компенсація відносного негативного заряду іонів Ca^{2+} в областях з їх підвищеною концентрацією може відбуватися як шляхом створення комплексних точкових дефектів ($[\text{Ca}^{2+}\text{F}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}\text{O}^-]$), так і за рахунок виникнення ізольованих кисневих вакансій.

Гамма-опромінення кристалів, що мають різні типи вихідних спектрів, призводить до виникнення додаткового поглинання, спектри якого також суттєво відрізняються; центри забарвлення, що виникають, спричинені зміною зарядового стану ростових точкових дефектів.

Опромінення кристалів ГГГ імпульсним електронним випромінюванням призводить до виникнення в спектрах кристалів широкої смуги короткоживучого поглинання в діапазоні $8000\text{--}28000\ \text{см}^{-1}$ з двома максимумами в областях $14000\text{--}17000\ \text{см}^{-1}$ (час життя поглинаючого центра $20\text{--}60\ \text{нс}$) та $22000\text{--}26000\ \text{см}^{-1}$ (час життя поглинаючого центра $700\text{--}800\ \text{нс}$). Короткоживуче поглинання в діапазоні $22000\text{--}26000\ \text{см}^{-1}$ пов'язане із F-центрами, частина яких руйнується після припинення збуджуючого імпульсу; в діапазоні $14000\text{--}17000\ \text{см}^{-1}$ – з ізольованими F^+ -центрами та автолокалізованими O^- -центрами, які в кристалах ГГГ при кімнатній температурі є нестабільними.

За стійкістю до дії іонізуючого випромінювання активні середовища на основі ГГГ:Nd мають переваги порівняно з іншими оксидними лазерними середовищами (ІАГ:Nd, ІАП:Nd) і їх можна використовувати на бортах космічних апаратів.

1. Дорошенко М.Е., Осико В.В., Сигачев В.Б., Тимошечкин М.И. // *Квантовая электроника*. – 1991. – **18**. – С. 298–300.

2. Дорошенко М.Е., Осико В.В., Сигачев В.Б., Тимошечкин М.И. // *Квантовая электроника*. – 1991. – **18**. – С. 799–802.

3. Дорошенко М.Е., Осико В.В., Сигачев В.Б., Тимошечкин М.И. // *Квантовая электроника*. – 1993. – **20**. – С. 569–573.

4. Rose T.S., Hopkins M.S., Fields R.A. // *IEEE J. Quant. Electron.* – 1995. – **31**. – P. 1593–1602.

5. *Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Убизский С.Б. и др. Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники. – Львов, 1994. – 211 с.*
6. *Cermak K., Linka A. // Czech. J. Phys. – 1981. – В31. – Р. 652–657.*
7. *Гармаш В.М., Ермаков Г.А., Любченко В.М., Филимонов А.А. // Квантовая электроника. – 1986. – 13. – С. 855–857.*
8. *Карасева Л.Г., Константинов Н.Ю., Громов В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1986. – 45. – С. 205–210.*
9. *Куратов И.И., Насельский С.П., Новиков В.К. и др. // Квантовая электроника. – 1991. – 12. – С. 1299–1300.*
10. *Жариков Е.В., Насельский С.П., Рябов А.И., Щербаков И.А. // Квантовая электроника. – 1987. – 14. – С. 836.*
11. *Дивак А.А., Ковыженко Н.А., Цветков Ю.В. и др. // Лазерная техника и оптоэлектроника. – 1992. – № 1–2. – С. 56–58.*
12. *Forrester P.A., Sampson D.F. // Proc. Physical Soc. – 88. – Р. 199–202.*
13. *Matkovskii A.O., Sugak D.Yu., Durygin A.N. et al. // Opt. Mater. – 1996. – 6. – Р. 353–358.*
14. *Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Mironova-Ulmane N. et al. // Phys. Stat. Sol. (A). – 2000. – 177. – Р. 349–366.*
15. *Джафаров Т.Д. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. – М., 1991. – 288 с.*
16. *Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. – Рига, 1991. – 382 с.*
17. *Убізський С.Б. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1998. – № 357. – С. 88–98.*
18. *Sugak D., Matkovskii A., Durygin A. et al. // J. Luminescence. – 1999. – 82. – Р. 9–15.*
19. *Ковалева Н.С., Иванов А.О., Дубровина Е.П. // Квантовая электроника. – 1981. – 8. – С. 2433–2438.*
20. *Sugak D., Matkovskii A., Savitskii D. et al. // Phys. Stat. Sol. (A). – 2001. – 184. – Р. 239–250.*
21. *Mateika D., Laurien R., Rusche C. // J. Cryst. Growth. – 1982. – 56. – Р. 677–689.*
22. *Grigorjeva L., Pankratov V., Millers D. et al. // Integrated Ferroelectrics. – 2001. – 35. – Р. 137–149.*
23. *Воробьев Ю.П., Гончаров О.Ю. // Неорган. материалы. – 1994. – 30. – С. 1576–1583.*
24. *Кузьмичева Г.М., Козликин С.Н., Жариков Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 1988. – 33. – С. 2200–2207.*
25. *Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах. Справочник / Под ред. Н.Н. Евтихьева и Б.Н. Наумова. – М., 1987. – 488 с.*
26. *Носенко А.Е., Китык И.В. // Укр. физ. журн. – 1989. – 34. – С. 386–389.*
27. *Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Костиков Ю.П. и др. // Неорган. материалы. – 1990. – 26. – С. 788–792.*
28. *Akhmadullin I. Sh., Migachev S.A., Mironov S.P. // Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. – 1992. – В65. – Р. 270–275.*
29. *Matkovskii A.O., Sugak D.Yu., Ubizskii S.B. et al. // Phys. Stat. Sol. (A). – 1991. – 128. – Р. 21–29.*
30. *Стельмах Н.С., Рябов А.И., Пирогова Г.Н. // Неорган. материалы. – 1992. – 28. – С. 400–404.*

31. *Матковський А.О., Сугак Д.Ю., Болеста И.М. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1989. – 51. – С. 542–545.*
32. *Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниках. – М., 1984. – 475 с.*
33. *Baryshevski V., Korzhyk M., Minkov B. et al. // J. Phys.: Cond. Matter. – 1993. – 5. – P. 7893–7897.*
34. *Matkovskii A., Durygin A., Suchocki A. et al. // Rad. Eff. and Def. in Sol. – 1999. – 150. – P. 199–203.*
35. *Potera P., Grigorjeva L., Matkovskii A. et. al. // Europhysical conference on defects in insulating materials. – Wroclaw, Poland, July 1–5, 2002. Abstract. – P. Tu-P97.*
36. *Mori K. // Phys. Stat. Sol. (A). – 1977. – 42. – P. 375–384.*
37. *Константинов Н.Ю., Карасева Л.Г., Громов В.В. // Докл. АН СССР. – 1980. – 253. – С. 909–912.*
38. *E. Kotomin et al., J. Phys.: Cond. Matter. – 1997. – 9. – P. 965–970.*
39. *Бедилов М.Р., Эгамов У. // Журн. техн. физики. – 1981. – 8. – С. 1603–1605.*
40. *Sugak D., Matkovskii A., Grabovskii V. et. al. // Acta Physica Polonica (A). – 1998. – 93. – P. 643–648.*

УДК 537.311.322

С.В. Сиротюк, І.С. Собчук, Ю.Є. Кинаш
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки

**АПРІОРНІ МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ
 ЕЛЕКТРОННОЇ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ
 НАПІВПРОВІДНИКІВ І ДІЕЛЕКТРИКІВ**

© Сиротюк С.В., Собчук І.С., Кинаш Ю.Є., 2002

S.V. Syrotyuk, I.S. Sobchuk, Yu.E. Kynash

**AB INITIO APPROACHES FOR ENERGY
 BAND STRUCTURE EVALUATION
 IN SEMICONDUCTORS AND DIELECTRICS**

© Syrotyuk S.V., Sobchuk I.S., Kynash Yu.E., 2002

Аналізуються сучасні апріорні методи розрахунку електронного енергетичного спектра напівпровідників і діелектриків. Порівняні можливості різних підходів щодо точності отримання зонних енергій, можливостей застосування їх до складних кристалів. Зроблений висновок про перспективність змішаного базису для застосування в розрахунках енергетичних зон напівпровідників і діелек-