УДК 548.24

 Н.В. Мартинюк¹, О.А. Бурий¹, С.Б. Убізський¹,
I.I. Сиворотка², А. Бьоргер³, К.Д. Беккер³
¹ Національний університет "Львівська політехніка", кафедра напівпровідникової електроніки;
² Інститут матеріалів, Науково-виробниче підприємство "Карат";
³ Технічний університет м. Брауншвейг, Німеччина

ЗМІНА ЗАРЯДОВОГО СТАНУ ЙОНІВ ІТЕРБІЮ У СИЛЬНОАКТИВОВАНИХ КРИСТАЛАХ ТА ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВКАХ Yb:Y₃Al₅O₁₂

ã Мартинюк Н.В., Бурий О.А., Убізський С.Б., Сиворотка І.І., Бьоргер А., Беккер К.Д., 2008

N.V. Martynyuk, O.A. Buryy, S.B. Ubizskii, I.I. Syvorotka, A. Boerger, K.D. Becker

RECHARGE PROCESSES OF YTERBIUM IONS IN HIGHLY DOPED Yb:Y₃Al₅O₁₂ SINGLE CRYSTALS AND EPITAXIAL FILMS

Ó Martynyuk N.V., Buryy O.A., Ubizskii S.B., Syvorotka I.I., Boerger A., Becker K.D., 2008

Наведено результати вивчення впливу домішок на перезарядку йонів $Yb^{3+} \ll Yb^{2+}$ під час термохімічних обробок у кристалах $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ ($Yb:IA\Gamma$). Засобами оптичної спектроскопії та вимірюванням часу життя верхнього лазерного рівня досліджено монокристали $Yb:Y_3Al_5O_{12}$, $Yb_3Al_5O_{12}$ ($YbA\Gamma$), $Ni:Yb_3Al_5O_{12}$, $K:Yb_3Al_5O_{12}$, вирощені за методом Чохральського, а також монокристалічні плівки $Yb:IA\Gamma$, одержані методом рідинно-фазної епітаксії. Встановлено, що процес відновлення Yb^{3+} ® Yb^{2+} в $Yb:IA\Gamma$ може бути реверсивним або нереверсивним, залежно від наявності в кристалі легуючих або неконтрольованих домішок.

In this communication we report about our study on the influence of impurities on recharge processes $Yb^{3+} \ll Yb^{2+}$ under thermo-chemical treatments in $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ (Yb:YAG) crystals and films. Single crystals of $Yb:Y_3Al_5O_{12}$, $Yb_3Al_5O_{12}$ (YbAG), Ni:Yb_3Al_5O_{12}, K:Yb_3Al_5O_{12} grown by Czochralski- technique as well as single crystalline films of $Yb:Y_3Al_5O_{12}$ grown by liquid phase epitaxy were investigated by means of fluorescence lifetime measurements and optical spectrometry. It was found, that the reduction process $Yb^{3+} \otimes Yb^{2+}$ in Yb:YAG can be reversible or non-reversible depending on the presence of additional (doping or impurity) ions.

Вступ

Сильноактивовані кристалічні матеріали Yb:Y₃Al₅O₁₂ розглядаються як найперспективніші для активних середовищ дискових лазерів високої та середньої потужності з діодним збудженням, що генерують в околі 1 мкм, завдяки спроможності цих матеріалів до високого рівня активації йонами Yb³⁺ (аж до повного заміщення Y³⁺) без концентраційного гасіння люмінесценції. З іншого боку, процеси гасіння можуть відбуватися за рахунок передавання енергії збудження йонів Yb³⁺ до йонів неконтрольованих домішок та центрів забарвлення [1, 2], що призводить до скорочення часу життя верхнього лазерного рівня йона Yb³⁺ та модифікації кінетики люмінесценції. Як було встановлено у роботах [2, 3], ефективними центрами гасіння люмінесценції Yb³⁺ є, зокрема, йони Yb²⁺, які формуються у кристалі під час вирощування. Іншим перспективним напрямком використання сильноактивованих матеріалів Yb:ІАГ є реєстрація низькоенергетичних сонячних нейтрино, використовуючи люмінесценцію з перенесенням заряду в УФ та видимому діапазонах [4, 5]. Вивчення умов та закономірностей процесів перезарядки $Yb^{2+} \leftrightarrow Yb^{3+} \epsilon$ важливим для обох напрямків застосування. Ця робота продовжує вивчення спектроскопічних особливостей епітаксійних плівок Yb:IAГ [6, 7], а також оптичні *in-situ* дослідження кінетик окиснення кристала YbAГ [8], і спрямована на формування глибших уявлень про механізми процесів перезарядки Yb²⁺ \leftrightarrow Yb³⁺.

Методика досліджень

Дослідження виконували на монокристалах Yb:Y₃Al₅O₁₂, Yb₃Al₅O₁₂, Ni:Yb₃Al₅O₁₂, K:Yb₃Al₅O₁₂, вирощених методом Чохральського (Cz) в Інституті лазерної фізики Гамбурзького університету (м. Гамбург, Німеччина), та монокристалічних плівках Yb:Y₃Al₅O₁₂, отриманих методом рідинно-фазної епітаксії (РФЕ) на підкладках Y₃Al₅O₁₂ в Інституті матеріалів НВП "Карат" (м. Львів, Україна). Деякі характеристики досліджуваних зразків наведено в табл. 1 (склад зразків вказано за шихтою).

Досліджувані монокристали вирощено на ростовій установці фірми Leybold-Heraeus з ренієвого тигля в атмосфері суміші газів $N_2:H_2 = 20:1$ за температури близько 2050 °C, використовуючи вихідні матеріали високої чистоти (99,999 %).

Було вирощено дві серії зразків монокристалічних плівок ІАГ: легованих Yb, Ga та легованих Yb, Sc. Плівки обох серій були вирощені за стандартним методом ізотермічної рідинно-фазної епітаксії (РФЕ) [11] з переохолодженого розплаву гранат-утворюючих компонентів, розчинених у розчиннику на основі $Bi_2O_3-B_2O_3$, на підкладці, що обертається в горизонтальній площині. Як підкладки використовували пластини чистого монокристалічного ІАГ орієнтації [111]. Вирощування відбувалось в атмосфері повітря в температурному інтервалі 980–1020 °C. Товщини одержаних плівок були 90–140 мкм. Концентрацію Yb₂O₃ в шихті вибирали так, щоб одержати концентрацію ітербію в плівках Yb,Ga:ІАГ та Yb,Sc:ІАГ на рівні відповідно 10 та 40 ат. %. Щоби підігнати параметр елементарної комірки плівок до параметра елементарної комірки підкладки ІАГ (12,0082 Å), в розплав додавали. Відповідно, Ga₂O₃ та Sc₂O₃. Під час вирощування плівок першого типу в розплав додавали CaO з метою запобігання утворення йонів Yb²⁺ для компенсації чотиривалентних неконтрольованих домішок, які могли потрапити в розплав із платинового тигля. Розплав для вирощування плівок другого типу містив SiO₂ для формування йонів Yb²⁺, а також MgO для їх часткової компенсації. Молярне співвідношення MgO/SiO₂ в розплаві змінювалось в межах 0–1,25 у серії.

Оскільки йони Yb^{2+} у кристалі ІАГ спричиняють характерні смуги оптичного поглинання у видимій області [2, 9] та спричиняють скорочення часу життя верхнього лазерного рівня йонів Yb^{3+} [2, 3, 10], то для дослідження процесів перезарядки йонів ітербію в кристалах $Yb:Y_3Al_5O_{12}$, в яких наявні йони ітербію обох валентностей, використано методи оптичної спектроскопії та визначення часу життя верхнього лазерного рівня йонів Yb^{3+} .

Спектри оптичного поглинання зразків досліджено за кімнатної температури у діапазоні від 200 до 1100 нм на спектрофотометрах Lambda 900 (Perkin Elmer) та CARY 5000 (Varian).

Для визначення часу життя верхнього лазерного рівня йона Yb³⁺ у досліджуваних зразках реєструвалася кінетика люмінесценції на довжині хвилі 1030 нм при збудженні за допомогою оптичного парамагнітного осцилятора (ОПО) на 968 нм. Люмінесцентне випромінювання фокусувалось на вхідній щілині монохроматора SPEX, сигнал від якого реєструвався фотопомножувачем з характеристикою типу S1 та після підсилення відображався на осцилографі Lecroy 9360. Ураховуючи статистичний характер процесу випромінювання люмінесценції, автоматично усереднювались 600–700 сигналів, внаслідок чого одержувалась часова залежність загасання люмінесценції (кінетика люмінесценції), яку можна опрацювати за допомогою програм ПК.

Експериментальні результати та їх обговорення

Формування йонів Yb²⁺ під час процесу вирощування. Всі свіжовирощені кристали Yb:IAГ, а також Ni:YbAГ, K:YbAГ мали блакитне забарвлення та їхні спектри оптичного поглинання у видимій області подібні. Наприклад, на рис. 1 показано спектр оптичного поглинання свіжовирощеного Ni:YbAГ при кімнатній температурі, де окрім поглинання на 890–1040 нм, що відповідає f-f електронним переходам йона Yb³⁺, є ще три широкі смуги в УФ та видимій області. Вони характерні для йона Yb²⁺ і відповідають 4f-5d електронним переходам [2, 9]. Таке зниження зарядового стану можливе завдяки відновнювальній атмосфері вирощування і може супроводжуватися формуванням центрів забарвлення для зарядової компенсації, наприклад, (Yb²⁺-F⁺)- центрів [2, 13].



Рис. 1. Спектри оптичного поглинання кристала CNi та однієї з епітаксійних плівок серії F3 (T=300 K)

Аналізуючи формування Yb^{2+} в епітаксійних плівках, варто зауважити, що всі вони були вирощені в окиснювальній атмосфері, проте склад шихти був різним. На спектрах плівок з серії F3 не було характерних для йона Yb^{2+} смуг поглинання, незважаючи на присутність у шихті цієї серії йонів Si⁴⁺.

У плівці F2 йони Yb²⁺ не були сформовані, ймовірно завдяки зарядовій компенсації чотиривалентних неконтрольованих домішок, які потрапляють у шихту під час росту, йонами Ca²⁺. Слабко інтенсивні смуги поглинання Yb²⁺ спостерігались лише на спектрах плівки F1 (детально спектри обох плівок F1 та F2 розглядаються в [12]). Відсутність чи наявність Yb²⁺ в цих матеріалах також проявляється на часах життя лазерного рівня активних йонів Yb³⁺ (див. табл. 1), а саме: часи життя лазерного рівня в плівці F2 до і після окиснення майже однакові (відповідно, 665 та 700 мкс), тоді як час життя в плівці F1 істотно збільшується після окиснення (від 270 до 808 мкс).

Отже, на утворення йонів Yb^{2+} замість Yb^{3+} в ІАГ під час вирощування істотно впливають домішкові йони, а також умови вирощування.

Зауважимо, що спектральні позиції максимумів смуг поглинання йонів Yb²⁺ у кристалах та плівках дещо відрізняються (рис. 1), де крім спектрів поглинання кристала CNi, для порівняння подано спектри однієї з епітаксійних плівок серії F3. На спектрах кристалів спостерігаються три смуги біля 275 нм (36363 см⁻¹), 400 нм (25000 см⁻¹) та 660 нм (15150 см⁻¹). А на спектрах епітаксійних плівок можна спостерігати дві смуги з піками біля 375 нм (26666 см⁻¹) та 625 нм (16000 см⁻¹). Третю смугу в УФ діапазоні ми не можемо побачити через те, що вона попадає в

сильну смугу поглинання на 250–305 нм, яка характерна для всіх наших плівок і яку приписують йонам Bi^{3+} [6]. Відмінність у положеннях максимумів поглинання Yb^{2+} у різних матеріалах пояснюють їх сильною залежністю від параметра елементарної комірки [14]. Відмінність є також і у відносних інтенсивностях смуг поглинання йонів Yb^{2+} та Yb^{3+} . Зокрема, в плівці інтенсивність смуг поглинання Yb^{2+} у кілька разів більша за інтенсивність смуг поглинання Yb^{3+} і на порядок більша за інтенсивність поглинання Yb^{2+} в кристалі, де поглинання Yb^{3+} набагато інтенсивніше за поглинання Yb^{2+} . Таке співвідношення інтенсивностей поглинання може свідчити про те, що частка йонів ітербію в двовалентному стані, які сформувалися в плівці, є набагато більшою, ніж у кристалі.

Таблиця 1

Позна- чення зразка	Склад (ат.%)	Метод, умови вирощуван- ня	Товщина, мкм	Час життя Yb ³⁺ , мкс свіжовир./ окиснен	Поглинан-ня Yb ²⁺ у свіжовир. зразку	Поглинання Yb ²⁺ після циклу окиснен./ відновл.
C20	Yb(20):Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Cz, N ₂ /H ₂	494	918 / 1072	+	_
C40	Yb(40):Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Cz, N ₂ /H ₂	416	241 / 1142	+	_
C60	Yb(60):Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Cz, N ₂ /H ₂	494	44 / 1108	+	_
C80	Yb(80):Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Cz, N ₂ /H ₂	790	11 / 1021	+	_/+
C100	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂	$\overline{Cz}, N_2/\overline{H_2}$	370	17 / 983	+	-
CNi	Ni(0,1):Yb ₃ Al ₅ O ₁₂	Cz, N ₂ /H ₂	500	6 / 284	+	+
CK	K(0,5):Yb ₃ Al ₅ O ₁₂	Cz, N ₂ /H ₂	455	7 / 500	+	+
F 1	Yb(10),Ga:Y ₃ Al ₅ O ₁₂	ΡΦΕ,	16	270 / 808	+	_
	$(Ga_2O_3/Al_2O_3 = 0.0418)$	повітря				
F2	Yb(10),Ga,Ca:Y ₃ Al ₅ O ₁₂	ΡΦΕ,	38		_	_
	$(Ga_2O_3/Al_2O_3 = 0,104)$	повітря		665 / 700		
	$CaO/Al_2O_3 = 0,004)$					
F3	Yb(40),Si,Mg,Sc:Y ₃ Al ₅ O ₁₂	ΡΦΕ,	90-140	-	_	+
(серія)	$(MgO/SiO_2 = 0-1,25)$	повітря				

Деякі характеристики досліджуваних зразків

Процес перезарядки Yb²⁺ ® Yb³⁺ при окисненні. Як було показано у [3], процес перезарядки Yb²⁺ \rightarrow Yb³⁺ в Yb:IAГ починається при температурі 800 °C. Ми відпалили всі досліджувані зразки, в яких було утворено йони Yb²⁺, в окиснювальній атмосфері, а саме: кристали C20, C60, CNi, CK у повітрі при 1050 °C протягом 24 год; плівку F1 в O₂ при 900 °C протягом 12 год. У результаті всі зразки стали безбарвними і прозорими у видимій області спектра, незалежно від легування та умов вирощування. Відповідно, після усунення йонів Yb²⁺ – центрів гасіння люмінесценції Yb³⁺ – значення часу життя лазерного рівня Yb³⁺ у відпалених зразках зросли в кілька разів, порівняно зі свіжовирощеними зразками (див. табл. 1). Отже, процес окиснення Yb²⁺ \rightarrow Yb³⁺ в Yb:IAГ відбувається під час відпалу в окиснювальній атмосфері (зокрема у повітрі) за температур t ≥ 800 °C, незалежно від умов вирощування та додаткового легування матеріалу.

Процес перезарядки Yb³⁺ ® Yb²⁺ при відновленні. Для дослідження умов формування йонів Yb²⁺ під впливом термо-хімічних оброблень, ми відпалили попередньо окиснені <u>кристали</u> у відновнювальній атмосфері кількома етапами:

- 1) у Ar/H₂ за 900°С протягом 2 або 6 год. (всі зразки);
- 2) у Аг/H₂ за 1050°С протягом 24 год. (зразки СК і СNі);
- 3) у Ar/H₂ за 1200 °С протягом 15 год (всі зразки);
- 4) у вакуумі з додаванням металічного титану за 1200 °С протягом 10 год (зразки CNi, C40, C60, C80 та C100).

Після кожного етапу відпалу вимірювались спектри оптичного поглинання зразків при кімнатній температурі, що давало нам інформацію про наявність у них йонів Yb²⁺.

У кристалах, легованих металами, – це зразки CNi та CK – процес перезарядки Yb³⁺ \rightarrow Yb²⁺ починався за температури 900 °C, досягаючи значення коефіцієнта поглинання, як у свіжовирощених зразках, після відпалу в Ar/H₂ при 1200 °C (етап 3). Це добре зрозуміло з рис. 2, на якому подано спектри оптичного поглинання CK.



Рис. 2. Спектри оптичного поглинання після високотемпературних відпалів кристала СК (T=300 K)

Інакша ситуація спостерігалась на номінально чистих кристалах Yb:IAГ без додаткового легування: формування йонів Yb²⁺ у зразках C40, C60, C100 після етапів відновлення 1–4 та у зразку C20 після етапів 1–3 не відбувалося. Єдиний кристал, у якого з'явилися смуги поглинання Yb²⁺, – це C80, спектри якого показано на рис. 3. На нашу думку, процес перезарядки Yb³⁺ \rightarrow Yb²⁺ у цьому зразку відбувається за участю неконтрольованих домішок і/або дефектів наявних у ньому. Таке припущення ґрунтується на такому: кінетика люмінесценції Yb³⁺ окисненого C80 не описується задовільно однією експонентою, на відміну від інших окиснених зразків Yb:IAГ, що однозначно свідчить про наявність центрів гасіння люмінесценції [1–3]. Для порівняння на рис. 4 показано кінетики люмінесценції Yb³⁺ зразків C80 і C20 у напівлогарифмічному масштабі, де експонентні кінетики є прямими.

Окремий додатковий експеримент був виконаний на кристалі С100, а саме: за умов 1, 3, 4 були відпалені два зразки цього кристала, один з яких був свіжовирощений, а другий попередньо окиснений. Спектри обох зразків після високотемпературних відпалів показано на рис. 5, *a*, *б*, з яких зрозуміло, що у свіжовирощеному зразку значна кількість йонів Yb²⁺ утворилася після відпалу у вакуумі з титаном, тоді як в окисненому зразку перезарядка йонів ітербію не відбулася. Це свідчить про те, що під час окиснення свіжовирощеного кристала відбуваються певні незворотні процеси, після яких повернення кристала у вихідний стан є неможливим. Отже, розглядаючи процеси перезарядки йонів ітербію, можна говорити про їх нереверсивність за певних умов. Беручи до уваги, що зразки CNi та CK вирощувались у тих самих умовах, що і всі зразки C20–C100, робимо висновок, що реверсивність або нереверсивність процесу відновлення Yb³⁺ → Yb²⁺ залежить від наявності домішок (неконтрольованих або спеціально уведених).



Рис. 3. Спектри оптичного поглинання кристала C80 після високотемпературних відпалів (T=300 K)



$$a - C80; \, \delta - C20;$$

1 – у свіжовирощеному кристалі; 2 – в окисненому кристалі

До такого самого висновку дійшли, досліджуючи плівки. Зокрема, попередньо окиснені плівки ми відпалювали у Ar/H₂ при 900 та 975 °C. У результаті, процес перезарядки Yb³⁺ \rightarrow Yb²⁺ відбувся в усіх плівках серії F3, додатково легованих як двовалентними (Mg²⁺), так і чотиривалентними йонами (Si⁴⁺). На рис. 1 зображено спектри поглинання однієї з епітаксійних плівок цієї серії після високотемпературних відпалів. Тоді як у плівці F2, легованій лише двовалентними (Ca²⁺) йонами, а також у номінально чистій плівці F1, повторне відновлення не відбулося.



Рис. 5. Спектри оптичного поглинання кристала С100: а) спочатку окисненого, потім відпаленого у відновнювальних умовах; б) свіжовирощеного, потім відпаленого у відновнювальних умовах (T=300 K)

Висновки

Досліджено процеси перезарядки $Yb^{3+} \leftrightarrow Yb^{2+}$ у сильноактивованих кристалічних матеріалах Yb:Y₃Al₅O₁₂ – монокристалах та епітаксійних плівках. Установлено, що процес окиснення $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ в Yb:IAГ в атмосфері повітря починається при температурі 800 °C і відбувається, незалежно від умов вирощування та додаткового легування матеріала. На зниження зарядового стану йонів ітербію до Yb^{2+} в Yb:IAГ під час вирощування впливають як умови вирощування, так і наявність домішок (неконтрольованих або спеціально введених). Процес відновлення $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ в Yb:IAГ може бути реверсивним або нереверсивним, залежно від наявності в матеріалі домішкових (неконтрольованих або спеціально введених) йонів. Повторне відновлення $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ в окиснених матеріалах, номінально чистих та легованих три- або двовалентними йонами, не відбувається.

Робота виконана в межах держбюджетної теми "Сегнет" Міністерства освіти і науки України та проекту двостороннього українсько-німецького науково-технічного співробітництва ДК-M/53-2008.

1. Falgun D. Patel, Eric C. Honea, Joel Speth et al // IEEE J. of Quant. Electron. – 2001. – **37**(1). – P. 135-144. 2. Peizhi Yang, Peizhen Deng, Zhiwen Yin. J. Lumin. – 2002 – **97.** – P. 51-54. 3. Fagun des-Peters D., Martynyuk N., Lünstedt K. et al // J. Lumin. – 2007. – **125.** – P. 238-247. 4. Guerassimova N., Garnier N., Dujardin C., Petrosyan A.G., Pedrini C. Chem. Phys. letters. – 2001. – **339.** – P. 197-202. 5. Guerassimova N., Garnier N., Dujardin C., Petrosyan A.G., Pedrini C. J. of Lum. – 2001. – **94-95.** – P. 11-14. 6. Ubizskii S.B., Matkovskii A.O., Melnyk S.S. et al. Phys. stat. sol. (a). – 2004. – **201.** – P. 791-797. 7. Martynyuk N.V., Ubizskii S.B., Buryy O.A., Becker K.D., Kreye M. Phys. stat. sol. (c). – 2005. – **2**(1). – P. 330-333. 8. Kreye M., Becker K.D. Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – **5.** – P. 2283-2287. 9. Henke M., Persson J. and Kück S. J. Lumin. – 2000. – **87-89.** – P. 1049-1051. 10. Sumida D.S., Fan T.Y. Opt. Lett. – 1994. – **19.** – P. 1343-1345. 11. Robertson J.M. J. Crystal Growth. – 1978. – **45.** – P. 233-242. 12. Zakharko Ya.M., Luchechko A.P., Ubizskii S.B., Syvorotka I.I., Martynyuk N.V., Syvorotka I.M. Rad. Measurements. – 2007. – **42.** – P. 843-846. 13. Hongbing Yin, Deng Peizhen. J. Appl. Phys. – 1998. – **83**(7). – P. 96–99. 14. Butajeva T.I., Petrosian A.G., Petrosian A.K. Heopranuveckue Mamepuaлы. – 1988. – **24.** – P. 430–437.