

Н.В. Мартинюк¹, О.А. Бурій¹,
С.Б. Убізький, І.І. Сиворотка², А. Бьоргер³, К.Д. Беккер³

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки;

²Інститут матеріалів, Науково-виробниче підприємство “Карат”, м. Львів;

³Технічний університет, Брауншвейг, Німеччина

РОЛЬ ПОВЕРХНІ У ПРОЦЕСІ ПЕРЕЗАРЯДЖЕННЯ $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ У МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ЕПІТАКСІЙНИХ ШАРАХ $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

ã Мартинюк Н.В., Бурій О.А., Убізький С.Б., Сиворотка І.І., Бьоргер А., Беккер К.Д., 2009

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

INFLUENCE OF THE SURFACE ON $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ RECHARGE PROCESSES IN MONOCRYSTALLINE EPITAXIAL FILMS $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

ã Martynyuk N.V., Buryy O.A., Ubizskii S.B., Syvorotka I.I., Börger A., Becker K.D., 2009

Методами високотемпературної *in-situ* спектроскопії досліджено процеси перезарядження йонів $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ під час високотемпературного відпалу в окиснювальній атмосфері в епітаксійних плівках $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Встановлено якісні відмінності у перебігу процесів перезарядження в епітаксійних плівках та об'ємних кристалах $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, зокрема у формі кінетичних залежностей, що їх описують, та тривалості процесу, і показано, що вони пов'язані з відмінностями у швидкості реакції на поверхні зразка та визначаються структурою приповерхневого шару. Встановлено, що швидкість перезарядження у зразках з порушеннями структури поверхні, викликаними механічним шліфуванням та поліруванням, є набагато більшою, ніж в епітаксійних плівках з атомно-гладкою поверхнею.

The recharge process $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ in $\text{Yb}:\text{YAG}$ epitaxial films under thermo-chemical treatment in oxidizing atmosphere was studied by means of *in-situ* high temperature spectroscopy. It was revealed that course of $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ recharge process in films differs from that in bulk crystals, particularly, in the form of recharge kinetics and its rate. These differences were shown to be related with differences in the reaction rate on the sample surface and determined by structural perfection of the sample surface. The rate of $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ recharge process was found to be much higher in samples with damaged surface structure caused by mechanical polishing than in epitaxial films with atomically smooth surface.

Вступ

Сильноактивовані кристалічні матеріали $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Yb}:\text{ІАГ}$) 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 Yb^{3+} (аж до повного заміщення Y^{3+}) без втрат енергії збудження. З іншого боку, процеси передавання енергії збудження йонів Yb^{3+} до центрів гасіння люмінесценції призводять до скорочення часу життя верхнього лазерного рівня йона Yb^{3+} та модифікації кінетики люмінесценції [1, 2]. Як було встановлено у [2–5], ефективними центрами гасіння люмінесценції Yb^{3+} є, зокрема, йони Yb^{2+} , які можуть утворюватись замість Yb^{3+} у кристалах [2, 5, 13] та епітаксійних плівках

Yb:ІАГ [14] у процесі вирощування та є стійкими за кімнатної температури. Тому усі свіжовирощені зразки проходять післяростовий високотемпературний відпал в окиснювальній атмосфері, під час якого відбувається зміна зарядового стану йонів ітербію $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$. Однак у літературі існують значні розбіжності щодо температурних та часових режимів відпалу [9, 10], а сам механізм перезарядження йонів ітербію залишається невивченим. Знання механізмів та закономірностей цього процесу є важливим для технології одержання лазерних середовищ на основі матеріалів Yb^{3+} :ІАГ, оскільки йони Yb^{2+} є не бажаними і потребують усунення.

Ця робота є продовженням оптичних *in-situ* досліджень процесів перезарядження йонів ітербію у кристалах [8] та монокристалічних епітаксійних плівках Yb:ІАГ [6, 7], і спрямована на виявлення чинників, які впливають на перебіг процесу перезарядження $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$.

Методика досліджень

Дослідження проведено на монокристалічних плівках Yb:ІАГ, отриманих методом рідинно-фазної епітаксії (РФЕ), на підкладках $Y_3Al_5O_{12}$ в Інституті матеріалів НВП “Карат” (м. Львів, Україна). Було вирощено серію зразків монокристалічних плівок ІАГ за стандартним методом ізотермічної рідинно-фазної епітаксії (РФЕ) [11] з переохолодженого розплаву гранату-утворювальних компонентів, розчинених у розчиннику на основі Bi_2O_3 – B_2O_3 , на підкладці, що обертається в горизонтальній площині. Як підкладки використовувались пластини чистого монокристалічного ІАГ орієнтації [111]. Вирощування відбувалось в атмосфері повітря в температурному інтервалі 980–1020 °С. Концентрація Yb_2O_3 в шихті вибиралась в такий спосіб, щоб одержати концентрацію ітербію в плівках на рівні 40 ат.%. Для узгодження параметра елементарної комірки плівок до параметра елементарної комірки підкладки ІАГ в розплав додавали Sc_2O_3 . Розплав також містив SiO_2 для формування йонів Yb^{2+} , а також MgO для їх часткової компенсації. Одержані плівки у серії відрізняються молярним співвідношенням MgO/SiO_2 у розплаві (від 0 до 1,25) та товщиною (98–112 мкм) (табл. 1).

Дослідження кінетичних залежностей перезарядження йонів ітербію проведено *in-situ* за високих температур (близько 1100 °С) за допомогою спеціальної камери для оптичних досліджень, вмонтованої у спектрофотометр Lambda 900 (Perkin Elmer). Докладно методика одержання кінетик перезарядження описана у [8], ідея її полягає у тому, що під час термохімічного оброблення, після швидкої зміни газової атмосфери навколо зразка вимірюється значення його оптичної густини на фіксованій довжині хвилі, яка відповідає одному з максимумів оптичного поглинання йонів Yb^{2+} , що відображає концентрацію цих йонів у зразку. Спектральні положення максимумів поглинання Yb^{2+} у кристалах та плівках дещо відрізняються: на спектрах кристалів спостерігаються три смуги з максимумами близько 275, 400 та 660 нм; на спектрах епітаксійних плівок – дві смуги близько 375 та 625 нм, третя смуга в УФ-діапазоні потрапляє в сильну смугу поглинання на 250–305 нм (детально спектри поглинання досліджуваних плівок розглянуто в [6]). У цій роботі кінетики перезарядження виміряно на 625 нм. Відпали проведено в атмосфері кисню (таблиця).

Досліджувані епітаксійні плівки Yb(40 %), Si, Mg, Sc:Y₃Al₅O₁₂

Позначення	Склад за шихтою	Товщина, мкм	Оброблення	№ зразка
F1	MgO/SiO ₂ = 0; Si (0 ат. %)	106		
F2	MgO/SiO ₂ = 0,25; Si (4 ат. %)	98		
F3	MgO/SiO ₂ = 0,5; Si (4 ат. %)	112	свіжовирощ.	4
			одношаровий	3
F4	MgO/SiO ₂ = 0,25; Si (2 ат. %)	107	полірований	2
			свіжовирощ.	1

Експериментальні результати та їх обговорення

Вперше кінетичні залежності перезарядження $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ було одержано у [8] на монокристалі $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) на довжині хвилі 612 нм. Було виявлено, що одержані кінетики добре описуються параболічним законом Тамана і Вагнера [15] для твердофазної реакції $x^2 = 2kDt = k_p t$, де x – товщина продукту (у цьому випадку – окисненої ділянки); k – коефіцієнт пропорційності; D – коефіцієнт дифузії реагента, що лімітує процес; k_p – константа швидкості параболічного росту продукту. При цьому було показано, що параболічний закон можна записати у вигляді:

$$\left(1 - \frac{A(t) - A(\infty)}{A(0) - A(\infty)}\right)^2 = \frac{8k_p t}{d^2}, \quad (1)$$

де $A(0)$, $A(t)$ та $A(\infty)$ позначають оптичну густину відповідно в початковий момент часу $t = 0$, в момент часу t та оптичну густину повністю прозорого зразка після закінчення окиснення ($A(\infty) \approx 0$); d – товщина зразка.

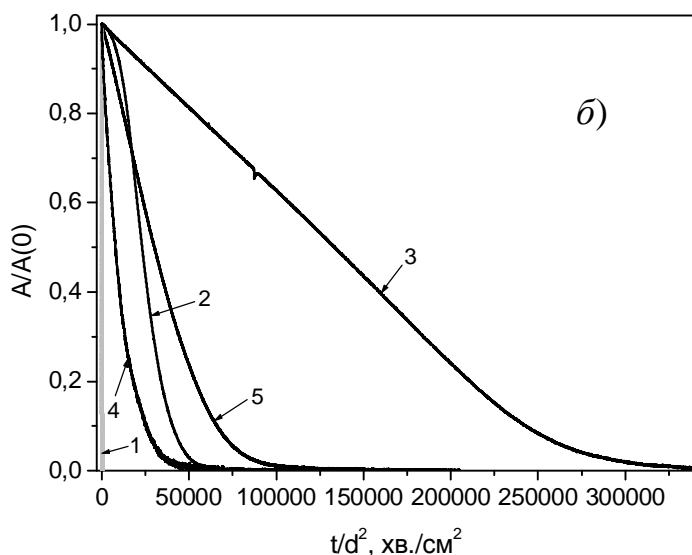
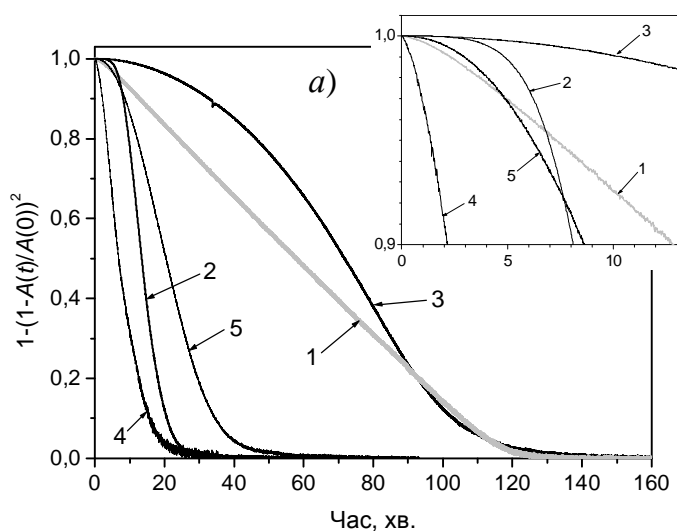


Рис. 1. Кінетичні залежності перезарядження подані в координатах $[1 - (1 - A(t)/A(0))^2]$ від t (а) та $[A(t)/A(0)]$ від $[t/d^2]$ (б). Цифрами позначено криві, одержані на кристалі YbAG за 906 °С [8] (1) та епітаксійних плівках за 975 °С: F1 (2); F2 (3); F3 (4); F4 (5)

Одержано кінетичні залежності перезарядження $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ на плівках F1–F4 за 900, 975 та 1050 °С. Для перевірки, чи описуються вони параболічним законом (1), на рис. 1 показано кінетики перезарядження плівок, одержані за 975 °С, разом з кінетикою перезарядження кристала YbAG за 906 °С з роботи [8] у координатах Час, $[1 - (1 - A(t)/A(0))^2]$, в яких крива параболічного закону є прямою. Як бачимо, кінетики, одержані на плівках, хоча і мають прямолінійну ділянку у таких координатах, однак на початку і вкінці плавно змінюють нахил, що добре видно на вставці рис. 1, а. Отже, задовільно апроксимувати ці криві параболічним законом (1) не вдається, що ставить під сумнів можливість застосування моделі окиснення, запропонованої у [8], для опису процесів перезарядження $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, які відбуваються в епітаксійних плівках Yb:ІАГ.

Подання одержаних кінетичних залежностей перезарядження у координатах $[A(t)/A(0)]$ від $[t/d^2]$ (рис. 1, б) дає змогу оцінити швидкість перебігу дифузійного процесу з урахуванням товщини зразка d . Таке подання є доцільним, оскільки величина Dt/d^2 є

аргументом експонентної залежності, що є розв'язком стандартного рівняння дифузії (див. наприклад, [16]). Відповідно інтервал часу, за який відбувається дифузія в зразок завтовшки d , віднесений до квадрата товщини, має фізичний зміст тривалості процесу дифузії в шар одиничної товщини і може бути використаний для порівняння зведеної швидкості процесу дифузії, що перебігає в однакових умовах, але в зразках різної товщини. Як зрозуміло з рис. 1, б, процес перезарядження в епітаксійних плівках відбувається набагато повільніше, ніж у кристалі.

Для аналізу причин відмінностей у формі та часових характеристиках кінетик перезарядження в епітаксійних плівках та у кристалі YbAG [8], слід взяти до уваги такі відмінності цих об'єктів дослідження:

1) зразки плівок, вирощені за методом рідинно-фазної епітаксії, є складними структурами типу “сендвіч”, що складається з підкладки ІАГ, з обох боків якої нарощені шари Yb:ІАГ. У такій структурі об'єм підкладки та границі розділу плівка-підкладка як напружені області можуть виступати додатковим джерелом кисневих вакансій або кисню, що може впливати на процес перезарядження, оскільки кисневі вакансії беруть безпосередню участь в окиснювально-відновлювальних процесах [8, 17];

2) у [18] показано, що в епітаксійних плівках, вирощених за температур, набагато нижчих, ніж температура вирощування кристалів, концентрація точкових дефектів є значно меншою, а поверхня свіжовирощених плівок є атомно-гладкою і не містить порушень кристалічної ґратки, тоді як поверхню пластини зразка кристала утворює шар з порушеннями структури, викликаними механічним шліфуванням та поліруванням. Тому варто очікувати, що реакції на поверхні кристала і на поверхні плівки матимуть різні швидкісні характеристики.

Метою подальших досліджень було експериментальне виявлення впливу підкладки ІАГ, а також структури приповерхневого шару на перебіг процесів перезарядження йонів $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, які відбуваються в епітаксійних плівках Yb:ІАГ.

Для цього одержано кінетичні залежності процесів перезарядження на різних зразках епітаксійних плівок (таблиця): 1) свіжовирощений зразок F4 завтовшки 720 мкм; 2) зразок F4, механічно полірований з обох боїв, завтовшки 700 мкм; 3) одношаровий зразок плівки F3 завтовшки 65–90 мкм. Цей зразок одержано у результаті усунення шліфування шару підкладки разом з одним шаром плівки та механічного полірування одного боку; 4) свіжовирощений зразок F3.

Кінетичні залежності перезарядження на свіжовирощеному зразку № 4 за 975 °С та одношаровому зразку № 3 за 930 °С показано на рис. 2, з якого зрозуміло, що тривалість процесу перезарядження в одношаровій плівці є дуже близькою до тривалості перезарядження у “сендвічі”. Отже, проведений експеримент не виявив помітного впливу наявності підкладки ІАГ на форму кінетичних залежностей перезарядження або на швидкість цього процесу в епітаксійних плівках.

Вплив структури поверхні зразка на процес перезарядження $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ можна оцінити, аналізуючи кінетичні залежності, виміряні за однакових умов (950 °С, $\lambda = 625$ нм) на свіжовирощеному та механічно полірованому зразку плівки F4 (рис. 3). Як бачимо, швидкість реакції перезарядження у зразку після полірування є приблизно у 5 разів більшою, ніж у неполірованому зразку.

Як відомо з [19, 20], механічне шліфування та полірування зразка призводить до утворення великої кількості дефектів структури приповерхневого шару: атомні дефекти, дислокації, сходинки, тераси, злами тощо. Такі дефекти є центрами адсорбції молекул атмосфери [20–22] і підвищують каталітичну та адсорбційну активність поверхні зразка. Крім того, після полірування порошком навіть з найменшим розміром зерен збільшується реальна площа поверхні зразка, від величини якої залежить величина адсорбції [20–23]. Обидва зазначені чинники сприяють збільшенню швидкості реакції атмосфери з поверхнею зразка.

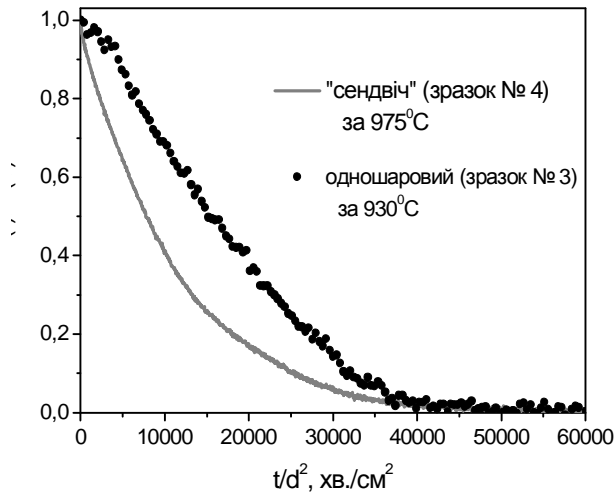


Рис. 2. Кінетичні залежності перезарядження ($\lambda = 625$ нм), одержані на зразках плівки F3

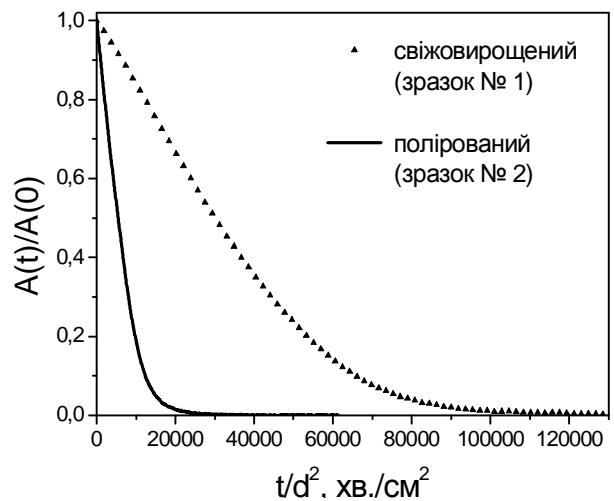
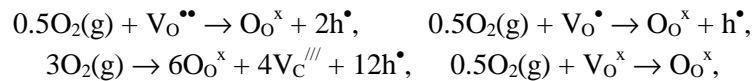


Рис. 3. Кінетичні залежності перезарядження ($\lambda = 625$ нм), одержані на зразках плівки F4 за 950 °C

Отже, швидкість реакції на поверхні зразка залежить, зокрема, і від структури приповерхневого шару та, як показав експеримент, значною мірою визначає швидкість всього процесу перезарядження $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$. Тому модель процесу перезарядження повинна враховувати швидкість реакції на поверхні. У моделі [8] зроблено припущення, що у процесі перезарядження реакція на поверхні кристала відбувається миттєво і розглядається лише процес дифузії кисневих вакансій із кристала. Однак, коли швидкість реакції на поверхні є скінченною, то розглядаючи процес перезарядження, необхідно враховувати: 1) реакцію на поверхні зразка та 2) дифузію реагента в об'ємі зразка.

Для цього розглянемо процес перезарядження $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ у рамках дифузійної моделі, прийнявши такі основні припущення та властивості цієї моделі:

1) під час процесу перезарядження в $Yb:IAГ$ на поверхні зразка відбувається вбудовування кисню у структуру зразка, що може спричинити перебіг таких процесів [8]:



де V_O та V_C позначають відповідно кисневу та катіонну вакансії; верхні індекси – штрих та крапка – вказують на ефективні від'ємний та додатний заряди відповідно;

2) дифузія дірок у зразок, що відбувається одночасно з дифузією кисневих вакансій із зразка, приводить до перезарядження йонів ітербію: $h^{\bullet} + Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$; якщо процес на поверхні відбувається за участі нейтральної вакансії, то процес перезарядження може відбуватися так: $Yb^{2+} + V_O^{\bullet} \rightarrow Yb^{3+} + V_O^x$;

3) швидкість зміни концентрації йонів Yb^{2+} є пропорційною до швидкості зміни концентрації вакансій n_v :

$$\frac{\partial N_{Yb^{2+}}}{\partial t} = c \frac{\partial n_v}{\partial t}, \quad (2)$$

де c – коефіцієнт пропорційності;

4) дифузія кисневих вакансій описується відомим одновимірним рівнянням дифузії (другий закон Фіка [16]):

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_v}{\partial x^2}, \quad (3)$$

де D – коефіцієнт дифузії кисневих вакансій;

5) крайовою умовою для рівняння (3) є крайова умова III роду, яка виражає умову неперервності потоку дифузанта на поверхні, тобто швидкість, з якою реагент залишає атмосферу, дорівнює швидкості, з якою він потрапляє у тверде тіло через поверхні $x = 0$, $x = d$ [16]:

$$-D \frac{\partial n_v}{\partial n} = R \cdot n_v \Big|_{x=0,d}, \quad (4)$$

де d – товщина зразка; \hat{n} – внутрішня нормаль до поверхні кристала; R – коефіцієнт масопереносу.

Параметр R має розмірність см/с і дає змогу врахувати величину швидкості реакції на поверхні. Зокрема, коли $R \cdot d \leq 10^2 \cdot D$, що позначає режим швидкої дифузії або співмірність швидкостей реакції на поверхні та дифузії, доцільно застосовувати умову (4); коли ж реакція на поверхні відбувається скоріше ніж дифузія ($R \cdot d > 10^2 \cdot D$), то процес перезарядження стає дифузійно контрольованим, і умова (4) перетворюється на крайову умову I роду: $n_v \Big|_{x=0,d} = 0$.

Тепер розв'яжемо рівняння (3) з крайовою умовою (4), в жоден спосіб не враховуючи наявності підкладки ІАГ та її вплив на процес перезарядження. У цьому випадку структуру зразка епітаксійної плівки “сендвіч” можна розглядати як суцільний зразок завтовшки $d = 2 \cdot d_f$, де d_f – товщина одного шару плівки (рис. 4). Тоді розв'язком рівняння (3) є

$$n_v(x,t) = n_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4h}{d(h^2 + I_k^2) + 2h} \left(\cos I_k x + \frac{h}{I_k} \sin I_k x \right) \exp(-DI_k^2 t), \quad (5)$$

де $h = R/D$, I_k – корені рівняння;

$$\operatorname{tg}(I_k d) = \frac{2(hd)(I_k d)}{(I_k d)^2 + (hd)^2}.$$

З (2) та (5) одержуємо координатну та часову залежності концентрації йонів Yb^{2+} :

$$N_{\text{Yb}^{2+}}(x,t) = cN_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4h}{d(h^2 + I_k^2) + 2h} \left(\cos I_k x + \frac{h}{I_k} \sin I_k x \right) \exp(-DI_k^2 t), \quad (6)$$

Оскільки спостереження процесу перезарядження йонів ітербію відбувається через вимірювання оптичної густини зразка на довжині хвилі максимуму поглинання Yb^{2+} , то необхідно пов'язати концентрацію йонів Yb^{2+} з оптичною густиною A :

$$\begin{aligned} A(t) &= sd \lg e \int_0^d N_{\text{Yb}^{2+}}(t,x) dx = \\ &= sd \lg e c N_{\text{Yb}^{2+}}(0) \sum_{k=0}^{\infty} d \frac{4hd}{(hd)^2 + (I_k d)^2 + 2hd} \cdot \frac{1}{(I_k d)^2} \exp\left(-\frac{D}{d^2} (I_k d)^2 t\right) \end{aligned} \quad (7)$$

де s – поперечний переріз оптичного поглинання йона Yb^{2+} .

На рис. 5 показано кінетичні залежності процесу перезарядження, розраховані за (7) для різних значень параметра $h \cdot d$, які відповідають різним швидкостям реакції на поверхні. При обчисленні за формулою (7) враховувались 10 доданків, оскільки подальше збільшення кількості доданків не приводить до істотних змін точності апроксимації. Як бачимо з рисунка, зменшення

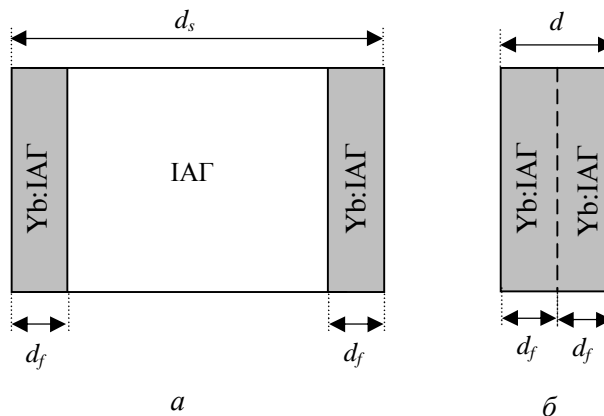


Рис. 4. Схематичне подання структури епітаксійної плівки з врахуванням підкладки (а) та без врахування підкладки (б)

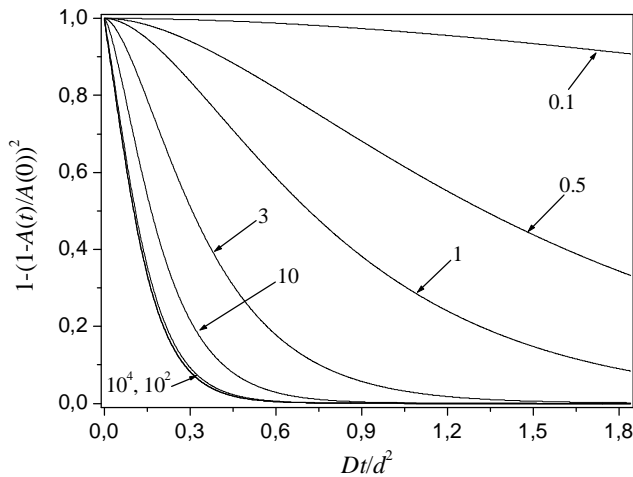


Рис. 5. Кінетичні залежності процесу перезарядження, розраховані за формулою (7) для зразка епітаксійної плівки без врахування впливу підкладки. Для кривих вказано величини $h \cdot d = R \cdot d/D$

бути підкладка ІАГ. Таке внутрішнє джерело кисню не можна розглядати як нескінченне, оскільки воно виснажуватиметься в процесі окиснення. Коректне врахування такого джерела призвело б до значного ускладнення моделі, а оскільки проведений експеримент не виявив істотного впливу наявності підкладки ІАГ на перебіг процесу перезарядження, то у цій роботі таке моделювання не проводилось.

Висновок

Методами високотемпературної *in-situ* спектроскопії досліджено процеси перезарядження йонів $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, що відбуваються в епітаксійних плівках $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ під час відпалу в окиснювальній атмосфері. Виявлення істотного вкорочення зведеної тривалості перезарядження епітаксійних плівок після введення механічних пошкоджень на поверхні доводить істотну роль структури приповерхневого шару та пов'язаної з нею швидкості реакції на поверхні у визначенні механізму перезарядження. У зразках монокристала та механічно полірованих епітаксійних плівок швидкість реакції з атмосферою на поверхні висока, що приводить до того, що процес перезарядження контролюється дифузією в об'ємі кристала, тоді як у свіжовирощених епітаксійних плівках структурна досконалість поверхні істотно зменшує швидкість реакції на поверхні і вона стає лімітуючим чинником процесу перезарядження у плівці.

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. Fagundes-Peters D., Martynyuk N., Lünstedt K. et al. // *J. Lumin.* – 2007. – 125. – P. 238-247.
4. Sumida D.S., Fan T.Y. // *Opt. Lett.* – 1994. – 19. – P. 1343-1350.
5. Growth, characterization, and laser operation of $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ with nearly intrinsic Yb^{3+} fluorescence lifetime: *Proceedings of Conference on Advanced Solid-State Lasers, 2002.* – Trends Opt. Photon. Ser. 68, 2002. – P. 152.
6. Мартинюк Н.В., Бурій О.А., Убізський С.Б. та ін. // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2008. – № 619: Електроніка. – С. 87-93.
7. Martynyuk N.V., Ubizskii S.B., Buryu O.A., Becker K.D., Kreye M. // *Phys. stat. sol. (c)*. – 2005. – 2(1). – P. 330-333.
8. M. Kreye, K.D. Becker // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – 5. – P. 2283-2287.
9. Yin Hongbing, Peizhen Deng, Fuxi Gan // *J. Appl. Phys.* – 83 (7). – 1998. – P. 3825-3828.
10. Jun Dong, Peizhen Deng, Jun Xu // *Opt. Mater.* – 2000. – 14. – P. 109-113.
11. Robertson J.M. // *J. Crystal Growth.* – 1978. – 45. – P. 233-242.
12. Henke M., Persson J. and Kück S. // *J. Lumin.* – 2000. – 87-89. – P. 1049-1051.
13. Бутаева Т.И., Петросян А.Г., Петросян А.К. // *Неорганические материалы.* – 1988. –

24. – P. 430–433. 14. S.B.Ubizskii, A.O.Matkovskii, S.S.Melnyk [et al.] // *Phys. stat. sol. (a)* – 2004. – **201** (4). – P. 791–797. 15. Третьяков Ю. Д. *Твердофазные реакции*. – М.: Химия, 1978. – 360 с. 16. Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. – Oxford: Clarendon Press, 1955. – 341 p. 17. Akhmadullin I.Sh., Migachev S.A., Mironov S.P. // *Nucl. Instr. & Methods in Phys. Research*. – 1992. – **B65**. – P. 270–274. 18. Зоренко Ю.В. *Люмінесценція монокристалів і монокристалічних плівок окисних сполук з структурою гранату та перовскіту: Дис. ... д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.10*. – Львів, 2008. – 303 с. 19. *Физика твердого тела: Энциклоп. словарь / Под ред. В.Г. Барьяхтара*. – К.: Наук. думка, 1996. – Т. 1. – 656 с. 20. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. *Фізична хімія: Підручник*. – Львів: Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с. 21. *Межфазовая граница газ-твёрдое тело / Под ред. Э. Флада / Пер. с англ. А.А. Лопаткина, Г.Ф. Степанца, Ю.А. Эльтекова*. – М.: Мир, 1970. – 434 с. 22. Лопаткин А.А. *Теоретические основы физической адсорбции*. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 344 с. 23. Бринауер С. *Адсорбция газов и паров*. – Т. 1 / Пер. с англ. Б.П. Беринга, В.П. Дрезинга, А.В. Киселева и др. – М.: Гос изд-во иностран. лит, 1948. – 781 с.