

УДК 548.24

Н. В. Мартинюк¹, О. А. Бурій¹, С. Б. Убізський¹, І. І. Сиворотка²¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки,
²Науково-виробниче підприємство “Карат”

**ПРОЦЕСИ ПЕРЕЗАРЯДЖЕННЯ ЙОНІВ $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$
В ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВКАХ $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
ПІД ЧАС ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВІДПАЛІВ**

© Мартинюк Н. В., Бурій О. А., Убізський С. Б., Сиворотка І. І., 2013

N.V. Martyniuk, O.A. Buryy, S.B. Ubizskii, I.I. Syvorotka

**RECHARGING PROCESSES OF $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ IONS
IN $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ EPITAXIAL FILMS
UNDER HIGH TEMPERATURE ANNEALING**

© Martyniuk N.V., Buryy O.A., Ubizskii S.B., Syvorotka I.I., 2013

У роботі подано результати вивчення процесів перезарядження йонів $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ в епітаксійних плівках $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ під впливом високотемпературних відпалів. Експериментально одержано кінетики окиснення та відновлення, встановлено якісні відмінності у перебігу процесів окиснення $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ в епітаксійних плівках та об'ємних кристалах $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, зроблено аналіз причин цих відмінностей. Виявлено істотний вплив структури приповерхневого шару зразка на швидкість процесу окиснення.

Ключові слова: ітербій; ітрієв-алюмінієвий гранат (ІАГ); зміна зарядового стану йонів, кінетика окиснення.

In this communication we report the results of our study of the $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ recharge processes in $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ epitaxial films under high temperature annealing. Oxidation and reduction kinetics have been experimentally obtained. It was revealed that recharge process $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ differs in films from that in bulk crystals, and reasons of such distinction have been analyzed. Influence of sample surface structure on the rate of oxidation process was found to be significant.

Key words: ytterbium, yttrium-aluminum garnet (YAG), recharging of ions, oxidation kinetic.

Вступ

Монокристалічні матеріали $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Yb}:\text{ІАГ}$) вважаються одними з найкращих матеріалів для активних середовищ високопотужних дискових лазерів ближнього інфрачервоного діапазону [1–3] завдяки високому значенню часу життя лазерного рівня Yb^{3+} (близько 1 мс) та здатності цих матеріалів містити високі концентрації активних йонів Yb^{3+} (аж до повного заміщення йонів Y^{3+}) без концентраційного гасіння люмінесценції. Однак, під час вирощування замість Yb^{3+} можуть утворюватись йони Yb^{2+} , які є ефективними центрами гасіння люмінесценції Yb^{3+} [4, 5]. З іншого боку, сильноактивовані кристали $\text{Yb}:\text{ІАГ}$ є потенційно привабливими для

використання в детекторах сонячних нейтріно малих енергій завдяки люмінесценції в УФ та видимому діапазоні внаслідок перенесення заряду від лігандів до Yb^{3+} [6, 7]. Дослідження умов та особливостей процесів формування йонів Yb^{3+} або Yb^{2+} в ІАГ, а також встановлення часових та температурних інтервалів, в яких відбуваються процеси перезарядження $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$, є важливим для обох сфер застосування та є чималим внеском у краще розуміння фізико-хімічних властивостей гранатів, зокрема Yb:IAГ .

Ця робота є продовженням наших досліджень спектральних властивостей епітаксійних плівок Yb:IAГ [8, 9], а також оптичних *in-situ* досліджень процесів перезарядження $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ у плівках [10] та кристалах [11], і має за мету розширити знання про хімічну активність матеріалів Yb:IAГ та фізику процесів формування йонів Yb^{3+} , Yb^{2+} .

Зразки та методи дослідження

Монокристалічні плівки Yb:IAГ були вирощені в Інституті матеріалів НВП „Карат” (м. Львів, Україна) за методом ізотермічної рідинно-фазної епітаксії з переохолодженого розплаву гранатовуючих компонентів, розчинених у розчиннику на основі $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ на підкладці спеціально нелегованого монокристалічного ІАГ орієнтації (111), що обертається в горизонтальній площині. Вирощування відбувалось в атмосфері повітря у температурному інтервалі 980–1020 °С. У результаті одержані зразки мали „сендвіч”-подібну структуру: всередині підкладки ІАГ, з обох сторін якої – плівка Yb:IAГ . Концентрація Yb_2O_3 у шихті вибиралась так, щоби одержати концентрацію ітербію в плівках на рівні 40 ат.%. Щоби наблизити параметр решітки плівок до параметра решітки підкладки ІАГ (12,0082 Å), в розплав додавали Sc_2O_3 . Оксиди SiO_2 та MgO також додавали у розплав для керування кількістю йонів Yb^{2+} у свіжовирощених зразках: йони Si^{4+} стабілізують йони ітербію у двовалентному стані, а йони Mg^{2+} слугують для їх часткової компенсації. Молярне співвідношення MgO/SiO_2 в розплаві змінювалось у межах 0–1,25 у серії. Властивості досліджуваних зразків подано в таблиці. Хімічний склад зразків наведено відповідно до складу шихти.

Характеристики досліджуваних зразків Yb:IAГ

Позначення зразка	Склад (ат.%)	Товщина одного шару (мкм)
F3 (серія)	$\text{Yb}(40 \text{ ат.}\%), \text{Si}, \text{Mg}, \text{Sc}; \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	
F31	$\text{MgO/SiO}_2=0,07$; Si (4 ат.%)	108
F32	$\text{MgO/SiO}_2=0$; Si (0 ат.%)	106
F33	$\text{MgO/SiO}_2=0,25$; Si (4 ат.%)	98
F34	$\text{MgO/SiO}_2=0,5$; Si (4 ат.%)	112
F35	$\text{MgO/SiO}_2=0,25$; Si (2 ат.%)	107

Йони Yb^{2+} мають широкі смуги поглинання в УФ та видимому діапазонах, тоді як Yb^{3+} поглинають в ІЧ області. Тому оптична спектроскопія є ефективним методом дослідження зразків Yb:IAГ , що містять йони ітербію обох валентностей.

Високотемпературні оптичні дослідження окиснювально-відновлювальних реакцій провадились *in-situ* за допомогою спеціальної камери, яку вмонтовували у спектрофотометр Lambda 900 (Perkin Elmer), що дозволяло стрибкоподібно (за час близько 10 с) змінювати газову атмосферу та вимірювати значення оптичної густини зразка A на фіксованій довжині хвилі під час перебігу реакції (детальний опис установки наведено в [11]). Оптична густина $A = \lg(I_0/I) = \alpha \cdot d \cdot \ln e$, де I_0 та I – інтенсивності світла, відповідно, що падає на зразок, та після проходження через зразок, α – показник оптичного поглинання, d – товщина зразка.

Кінетичні залежності перезарядження $\text{Yb}^{2+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$ у плівках F31–F35 одержано за температури 900, 975 та 1050 °С за допомогою вимірювань значення A на 625 нм, що відповідає одному з максимумів оптичного поглинання Yb^{2+} у плівках Yb:IAГ . Експеримент на кожному зразку проведено так: відновлений зразок нагрівали до однієї із зазначених температур в атмосфері $\text{Ar}(95 \text{ \%})/\text{H}_2(5 \text{ \%})$. За

сталюї температури атмосфера стрибкоподібно змінювалась на окиснювальну (O_2) і проводилось вимірювання кінетики окиснення; потім – на відновлювальну, і проводилось вимірювання кінетики відновлення. Після кількох циклів окиснення–відновлення зразок охолоджували або нагрівали до іншої температури, за якої також здійснювали цикли окиснення–відновлення. Якщо ж вихідний зразок був окиснений, то його нагрівання відбувалося в O_2 , а надалі у циклах проводилося відновлення, потім окиснення.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 продемонстровано, як змінюється спектр оптичного поглинання зразка F31 під час нагрівання від кімнатної температури до $975\text{ }^\circ\text{C}$. Як видно з рисунка, відновлений зразок окрім характерних смуг близько $890\text{--}1040\text{ нм}$, що належать f-f переходам йона Yb^{3+} , має також смуги близько 275 нм , 400 нм та 625 нм , які приписують 4f-5d переходам йона Yb^{2+} [4, 13, 14].

Результат вимірювання кінетичних залежностей окиснення та відновлення за температури $975\text{ }^\circ\text{C}$ на зразку F34 показано на рис. 2. Як видно, за фіксованої температури окиснення $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ в атмосфері кисню відбувається швидше ніж відновлення $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ в атмосфері суміші газів $Ar(95\%) / H_2(5\%)$. Цю закономірність виявлено також на кінетичних залежностях, одержаних за 975 і $1050\text{ }^\circ\text{C}$, а також у всіх зразках F31–F35.

Порівняння процесів окиснення в об'ємних кристалах та епітаксійних плівках Yb:IAF. Вперше кінетичні залежності окиснення $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ було одержано у роботі [11], в якій вивчали процес окиснення кристала $Yb_3Al_5O_{12}$ у кисні за температур $861\text{--}1065\text{ }^\circ\text{C}$. Було виявлено, що кінетичні залежності окиснення добре описуються параболічним законом у межах т. з. “моделі внутрішнього окиснення”. В основу цієї моделі покладено рівняння Тамана і Вагнера [12] для твердофазної реакції, яке виражає швидкість зміни товщини продукту (в цьому випадку – окисненої ділянки) x :

$$\partial x / \partial t = k D / x, \quad (1)$$

де D – коефіцієнт дифузії реагенту, що лімітує процес; kD залежить від властивостей реагентів та умов процесу.

Інтегруючи це рівняння з урахуванням граничної умови ($x = 0, t = 0$), одержуємо, власне, параболічний закон [12]:

$$x^2 = 2kDt = k_p t \quad (2)$$

де k_p – константа швидкості параболічного росту продукту.

Далі, розглядаючи механізм перебігу реакції окиснення, в роботі [11] зроблено деякі припущення щодо пластини кристала, з усіх боків оточеною газовою атмосферою: відновлений реагент (йони Yb^{2+}) є нерухомим, тоді як окиснюючий реагент (дірки h^{\cdot}) дифундує в глибину кристала, де і відбувається окиснення відновленого реагенту: $h^{\cdot} + Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$. Фронт реакції є різким. Концентрації йонів Yb^{2+} в обох шарах, відновленому (c_0) і окисненому (c_1), є постійними, причому $c_1 = 0$. Швидкість реакції на поверхні кристала відбувається миттєво. З урахуванням цих припущень, було показано, що досліджувати процес перезарядження можна, реєструючи залежне від часу значення оптичної густини кристала на фіксованій довжині хвилі, яка відповідає максимуму однієї зі смуг поглинання йона Yb^{2+} , при цьому параболічний закон набуває вигляду

$$\left(1 - \frac{A(t) - A(\infty)}{A(0) - A(\infty)} \right)^2 = \frac{8k_p t}{d^2}, \quad (3)$$

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 кристала після закінчення окиснення; d – товщина зразка.

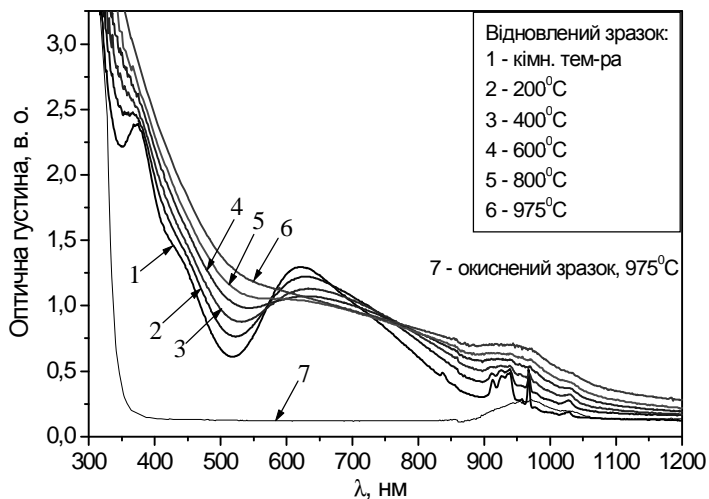


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання плівки F31:
1–6 – під час нагрівання відновленого зразка в Ar/H₂;
7 – окисненого зразка за 975 °C

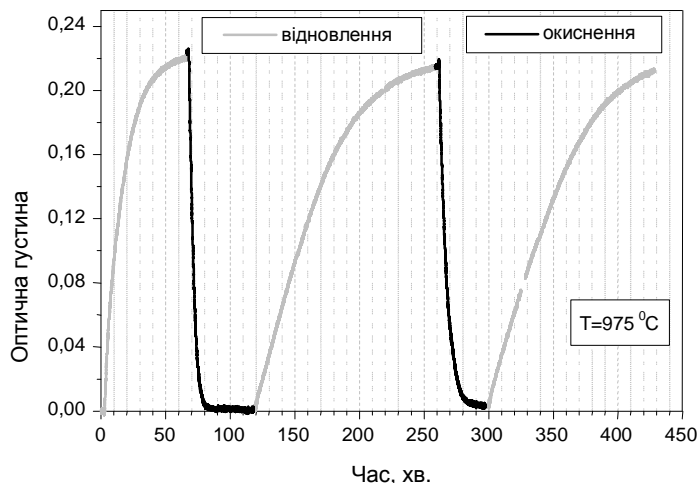


Рис. 2. Кінетичні залежності окиснення та відновлення за температури 975°C на зразку F34 ($l = 625$ нм)

Відповідно інтервал часу, за який відбувається дифузія в зразок товщиною d , віднесений до квадрата товщини, має фізичний зміст тривалості процесу дифузії в шарі одиничної товщини і може бути використаний для порівняння зведеної швидкості процесу дифузії, що відбувається в однакових умовах, але в зразках різної товщини.

Як видно з рис. 3, б, якщо врахувати товщину шару, в якому відбувається перезарядження ітербію, то процес окиснення в епітаксійних плівках відбувається набагато повільніше ніж у кристалі.

Для аналізу причин відмінностей у формі та часових характеристиках кінетичних залежностей окиснення в епітаксійних плівках та у кристалі YbAG [11], було взято до уваги такі принципові відмінності цих об'єктів дослідження:

1) зразки плівок, вирощених за методом рідинно-фазної епітаксії, є складними структурами типу "сендвіч", що складається з підкладки ІАГ, з обох сторін 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

Для перевірки, чи описуються одержані на плівках F31–F35 кінетичні залежності окиснення параболічним законом (3), їх побудовано у координатах Час, $[1-(1-A(t)/A(0))^2]$, в яких крива параболічного закону має вигляд прямої. На рис. 3 для прикладу подано кінетичні залежності окиснення плівок, одержані за 975 °C, разом з кінетичною залежністю окиснення кристала YbAG за 906 °C з роботи [11]. Як видно, кінетичні залежності, одержані на плівках, хоча і мають прямолінійну ділянку у таких координатах, однак на початку і наприкінці плавно змінюють нахил, що добре видно на вставці рис. 3.

Отже, задовільно апроксимувати дані криві параболічним законом (3) не вдається, що ставить під сумнів можливість застосування моделі окиснення, запропонованої в [11], для опису процесів перезарядження $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$, які відбуваються в епітаксійних плівках Yb:ІАГ.

Для оцінки і порівняння між собою швидкостей процесу окиснення використано подання одержаних кінетичних залежностей у координатах $[A(t)/A(0)]$ від $[t/d^2]$, що дає змогу оцінити швидкість перебігу дифузійного процесу з урахуванням товщини зразка d . Подання залежностей у таких координатах є доцільним, оскільки величина Dt/d^2 є аргументом експонентної залежності, що є розв'язком стандартного рівняння дифузії (див. наприклад, [15]).

перезарядження, оскільки кисневі вакансії беруть безпосередню участь в окиснювально-відновлювальних процесах [11, 16];

2) у роботі [17] показано, що в епітаксійних плівках, вирощених за температур близько 1000 °С, набагато нижчих, ніж температура вирощування кристалів близько 2000 °С, 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, зумовленими механічним шліфуванням та поліруванням. Тому варто очікувати, що реакції на поверхні кристала і на поверхні плівки матимуть різні швидкісні характеристики.

Вплив підкладки ІАГ та якості поверхні зразка на швидкість перезарядження $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$. Метою подальших досліджень стало експериментальне виявлення впливу підкладки ІАГ, а також структури приповерхневого шару на перебіг процесів перезарядження йонів $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$, які відбуваються в епітаксійних плівках $Yb:IAГ$ під впливом високотемпературних хімічних оброблень.

З цією метою одержано кінетичні залежності процесів окиснення на різних зразках епітаксійних плівок F3: 1) свіжовирощений зразок F35 товщиною 720 мкм; 2) зразок F35, механічно полірований з обох сторін, товщиною 700 мкм; 3) одношаровий зразок плівки F34 товщиною 65–90 мкм. Цей зразок одержано у результаті усунення шліфуванням шару підкладки разом із одним шаром плівки та механічного полірування однієї сторони; 4) свіжовирощений зразок F34.

Кінетичні залежності окиснення та відновлення на одношаровому зразку № 3 одержано за температур 930 та 950 °С на $\lambda = 625$ нм. З рис. 4 видно, що форма кінетичних кривих, а також тривалість процесу окиснення в одношаровій плівці за даних температур є дуже близькою до тривалості окиснення у “сендвічі” за 975 °С. Отже, проведений експеримент не виявив помітного впливу наявності підкладки ІАГ на форму кінетичних залежностей окиснення або на швидкість цього процесу в епітаксійних плівках.

Вплив структури поверхні зразка на процес перезарядження $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ можна оцінити, аналізуючи кінетичні залежності, виміряні за однакових умов (950 °С, $\lambda = 625$ нм) на свіжовирощеному та механічно полірованому зразках плівки F35 (рис. 5). Як видно, швидкість реакції окиснення у зразку після

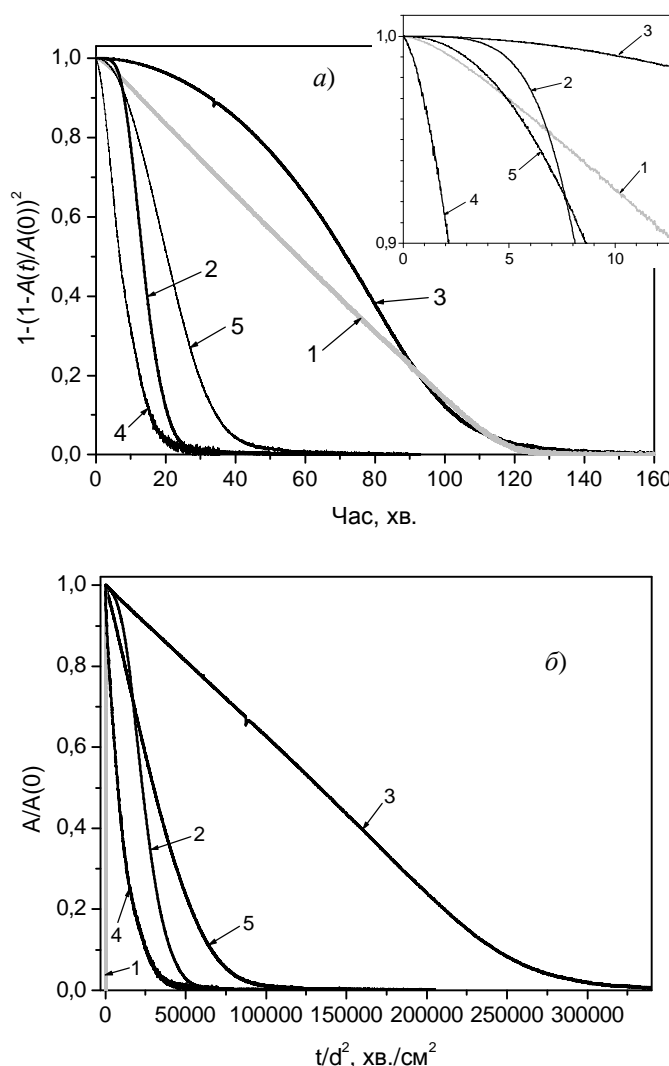


Рис. 3. Кінетичні залежності окиснення, подані в координатах $[1 - (1 - A(t)/A(0))^2]$ від t (а) та $[A(t)/A(0)]$ від $[t/d^2]$ (б). Цифрами позначено криві, одержані на кристалі $YbAG$ за 906°С [11] (1) та епітаксійних плівках серії F3 за 975°С: F32 (2); F33 (3); F34 (4); F35 (5)

полірування є приблизно у 5 разів більшою, ніж у неполірованому зразку, тобто наявність порушеного приповерхневого шару сприяє прискоренню процесу окиснення.

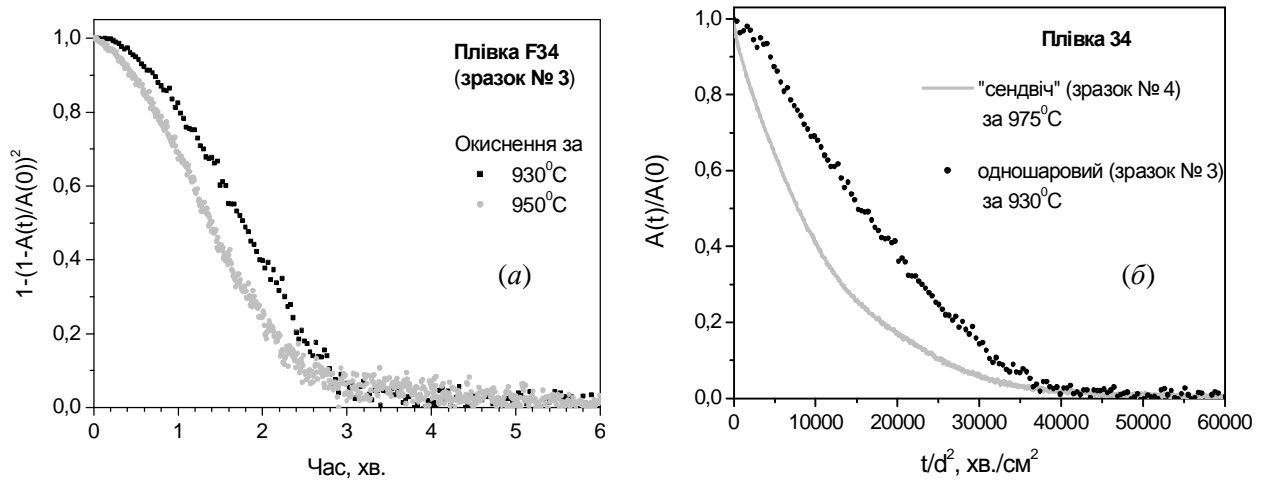


Рис. 4. Кінетичні залежності окиснення ($\lambda = 625$ нм), одержані на зразках плівки F34, подані в координатах $[1 - (1 - A(t)/A(0))^2]$ від t (а) та $[A(t)/A(0)]$ від $[t/d^2]$ (б)

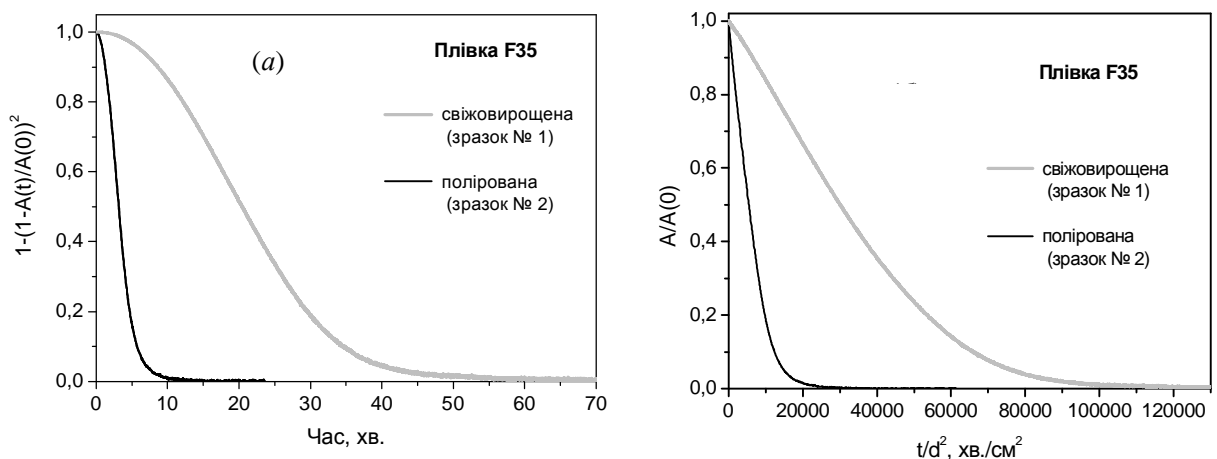
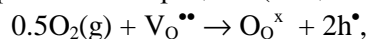


Рис. 5. Кінетичні залежності окиснення ($\lambda = 625$ нм), одержані на зразках плівки F35 за 950°C , подані в координатах $[1 - (1 - A(t)/A(0))^2]$ від t (а) та $[A(t)/A(0)]$ від $[t/d^2]$ (б)

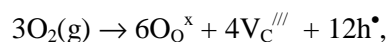
У роботах [18, 19] зазначено, що механічне шліфування та полірування зразка призводить до утворення великої кількості дефектів структури приповерхневого шару: атомні дефекти, дислокації, сходинок, тераси, злами тощо. Такі дефекти мають підвищену каталітичну та адсорбційну активність і є центрами адсорбції молекул атмосфери [19–21]. Крім того, після полірування порошком навіть з найменшим розміром зерен збільшується реальна площа поверхні зразка, від величини якої залежить величина адсорбції [19–22]. Обидва зазначені фактори сприяють збільшенню швидкості реакції атмосфери з поверхнею зразка. Отже, швидкість реакції на поверхні зразка залежить, зокрема від структури приповерхневого шару та, як показав експеримент, значною мірою визначає швидкість усього процесу окиснення. Тому, коли швидкість реакції на поверхні є скінченною, як у випадку свіжовирощених епітаксійних плівок, то, розглядаючи процес окиснення, необхідно враховувати два процеси: 1) реакцію на поверхні зразка; 2) дифузію реагента в об'ємі зразка.

Процес окиснення $\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+}$ в межах дифузійної моделі з врахуванням скінченної швидкості реакції на поверхні. Розглянемо процес окиснення, який відбувається у плівках, у межах дифузійної моделі, прийнявши такі основні припущення та властивості цієї моделі:

1) під час процесу окиснення Yb:ІАГ на поверхні зразка відбувається вбудовування кисню у структуру зразка, що спричиняє перебіг таких процесів (як це запропоновано у [11]):



або



де V_O та V_C позначають, відповідно, кисневу та катіонну вакансії;

2) дифузія дірок у зразок приводить до перезарядження йонів ітербію: $h^{\bullet} + Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$. Причому дифузію дірок у зразок можна рівнозначно розглядати як дифузію кисневих вакансій із зразка;

3) якщо деякий елементарний об'єм за час ∂t залишають ∂n_v кисневих вакансій, то з міркувань електронейтральності це має спричинити перезарядження $\frac{q}{e} \frac{\partial N_{Yb^{2+}}}{\partial t}$ йонів Yb^{2+} , де $N_{Yb^{2+}}$ – концентрація Yb^{2+} , q – заряд вакансії. Тому швидкість зміни концентрації йонів Yb^{2+} можна пов'язати з швидкістю зміни концентрації кисневих вакансій n_v так:

$$\frac{\partial N_{Yb^{2+}}}{\partial t} = \frac{q}{e} \frac{\partial n_v}{\partial t}, \quad (4)$$

4) дифузія кисневих вакансій описується відомим одновимірним рівнянням дифузії (другий закон Фіка [15]):

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_v}{\partial x^2} \quad (5)$$

де D – коефіцієнт дифузії кисневих вакансій;

5) крайовою умовою для рівняння (5) є крайова умова третього 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 $x=0$, $x=d$ [15]:

$$-D \frac{\partial n_v}{\partial n} = R \cdot n_v \Big|_{x=0,d} \quad (6)$$

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 співвимірність швидкостей реакції на поверхні та дифузії, доцільно застосовувати умову (5.3); коли ж реакція на поверхні відбувається скоріше ніж дифузія ($R \cdot d > 10^2 \cdot D$), то процес окиснення стає дифузійно контрольованим, і умова (6) перетворюється на крайову умову першого роду: $n_v \Big|_{x=0,d} = 0$.

Тепер розв'яжемо рівняння (5) з крайовими умовами (6), ніяк не враховуючи наявність підкладки ІАГ та її вплив на процес окиснення. У цьому випадку структуру зразка епітаксійної плівки “сендвіч” можна розглядати як суцільний зразок товщиною $2 \cdot d_f$, де d_f – товщина одного шару плівки (рис. 6). Тоді розв'язком рівняння (5) є

$$n_v(x,t) = n_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4h}{d(h^2 + \lambda_k^2) + 2h} \left(\cos \lambda_k x + \frac{h}{\lambda_k} \sin \lambda_k x \right) \exp(-D\lambda_k^2 t), \quad (7)$$

де $h = R/D$, λ_k – корені рівняння

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

З (4) та (7) одержуємо координатну та часову залежності концентрації йонів Yb^{2+} :

$$N_{Yb^{2+}}(x,t) = \frac{q}{e} N_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4h}{d(h^2 + \lambda_k^2) + 2h} \left(\cos \lambda_k x + \frac{h}{\lambda_k} \sin \lambda_k x \right) \exp(-D\lambda_k^2 t). \quad (8)$$

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. Враховуючи співвідношення (8),

$A(I) = a(I) \cdot d \cdot \ln e$, та $a(I) = s(I) \cdot n$ [1, 23], де n – концентрація йонів у зразку в см^3 , $\sigma(\lambda)$ – поперечний переріз оптичного поглинання йона, одержуємо часову залежність оптичної густини

$$A(t) = \sigma d \lg e \int_0^d N_{Yb^{2+}}(t, x) dx =$$

$$= \sigma d \lg e \cdot \frac{q}{e} N_{Yb^{2+}}(0) \sum_{k=0}^{\infty} d \frac{4hd}{(hd)^2 + (\lambda_k d)^2 + 2hd} \cdot \frac{1}{(\lambda_k d)^2} \exp\left(-\frac{D}{d^2} (\lambda_k d)^2 t\right) \quad (9)$$

На рис. 7 показано кінетичні залежності процесу окиснення, розраховані за (9) для різних значень параметра $h \cdot d$, які відповідають різним швидкостям реакції на поверхні. У формулі (9) брали 10 доданків, оскільки подальше збільшення кількості доданків не покращує точність апроксимації. Як видно з рисунка, зменшення швидкості реакції на поверхні приводить до уповільнення початкової стадії процесу, що проявляється у зміні форми кінетичної кривої, а також до уповільнення всього процесу окиснення.

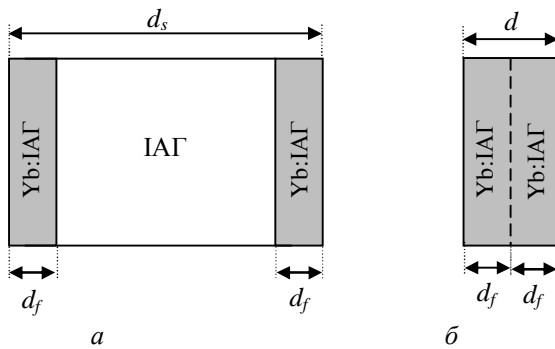


Рис. 6. Модельне зображення структури епітаксійної плівки з врахуванням підкладки (а) та без врахування підкладки (б)

Зауважимо, що форма розрахованих кінетичних залежностей подібна до форми кінетичних кривих, одержаних експериментально на епітаксійних плівках (див. рис. 3).

Варто зазначити, що врахування процесу одновимірної дифузії, що описується рівнянням (5), за будь-якої швидкості реакції абсорбції кисню на поверхні показує згладження кінетичних кривих на пізній стадії процесу (див. рис. 7) на відміну від спрощеної моделі, що описується параболічним законом [11].

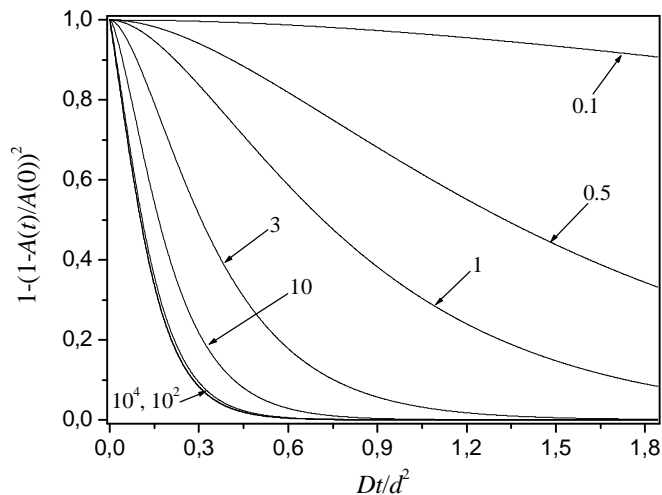


Рис. 7. Кінетичні залежності процесу окиснення, розраховані за формулою (9) для зразка епітаксійної плівки без врахування впливу підкладки. Для кривих вказано величини $h \cdot d = R \cdot d/D$

Отже, виявлення істотного вкорочення зведеної тривалості окиснення епітаксійних плівок після введення механічних пошкоджень на поверхні доводить істотне значення структури приповерхневого шару та пов'язаної з нею швидкості реакції на поверхні у визначенні механізму окиснення. У зразках монокристала та механічно полірованих епітаксійних плівок швидкість реакції з атмосферою на поверхні висока, що приводить до того, що увесь процес окиснення контролюється дифузією в об'ємі кристала, тоді як у свіжовирощених епітаксійних плівках структурна досконалість поверхні значно зменшує швидкість реакції на поверхні, і вона стає лімітуючим фактором процесу окиснення в плівці.

Зауважимо, що врахування наявності підкладки IAG у математичній моделі процесу окиснення в епітаксійних плівках вимагає розгляду додаткового (внутрішнього) джерела кисню (або кисневих вакансій), яким може бути підкладка IAG, причому відмінного від зовнішнього джерела кисню, яким є навколишня атмосфера. Крім того, внутрішнє

джерело кисню не можна розглядати як нескінченне, оскільки воно буде виснажуватися під час окиснення. Коректне врахування такого джерела призвело б до значного ускладнення моделі. Оскільки проведений експеримент на зразках плівки F34 не виявив значного впливу наявності підкладки ІАГ на перебіг процесу окиснення в епітаксійних плівках, то в цій роботі таке моделювання не проводили.

Висновки

У результаті досліджень встановлено якісні відмінності у перебігу процесів перезарядження $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ в епітаксійних плівках та об'ємних кристалах $\text{Yb}:\text{IAГ}$ під час високотемпературного окиснювального відпалу, зокрема у формі кінетичних залежностей, що їх описують, та зведеної тривалості процесу, і показано, що вони зумовлені відмінністю структури приповерхневого шару. Показано, що наявність порушень структури поверхні об'ємного кристала, спричинених механічним обробленням, істотно прискорює взаємодію кристала з атмосферою і приводить до домінування дифузійного механізму в процесі перезарядження; тоді як в епітаксійних плівках з атомно-гладкою поверхнею процес перезарядження лімітується швидкістю реакції на поверхні.

Ця робота виконана в межах проекту ДБ/Неос Міністерства освіти і науки України.

1. *Матковський А.О. Матеріали квантової електроніки: Навч. посіб. для спеціальностей напрямку „Електроніка” / Матковський А.О. – Львів: Ліга-Прес, 2000. – 292 с.*
2. *16.2-W average power from a diode-pumped femtosecond Yb:YAG thin disk laser / Aus der Au J., Spühler G.J., Südmeyer T. [et al.] // Opt. Lett. – 2000. – Vol. 25, No. 11. – P. 859–861.*
3. *Laser Demonstration of $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) and Materials Properties of Highly Doped Yb:YAG / Falgun D. Patel, Eric C. Honea, Joel Speth [et al.] // IEEE J. of Quant. Electron. – 2001. – 37 (1). – P. 135–141.*
4. *Yang Peizhi. Concentration quenching in Yb:YAG / Peizhi Yang, Peizhen Deng, Zhiwen Yin // J. of Lumin. – 2002. – 97. – P. 51–54.*
5. *High quantum efficiency YbAG crystal / D. Fagundes-Peters, N. Martynyuk, K. Lünstedt, V. Peters, K. Petermann, G. Huber, S. Basun, V. Laguta, A. Hofstaetter // J. of Luminescence. – 2007. – 125. – P. 238–247.*
6. *X-ray excited charge transfer luminescence in YAG:Yb and YbAG / N. Guerassimova, N. Garnier, C. Dujardin [et al.] // J. of Lumin. – 2001. – 94–95. – P. 11–14.*
7. *Henke M. Preparation and spectroscopy of Yb^{2+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , and LiBaF_3 / M. Henke, J. Person, S. Kuck // J. of Lumin. – 2000. – 87–89. – P. 1049–1051.*
8. *Optical properties of epitaxial YAG:Yb films / S.B. Ubizskii, A.O. Matkovskii, S.S.Melnyk [et al.] // Phys. stat. sol. (a) – 2004. – 201 (4). – P. 791–797.*
9. *The recombination channel of luminescence excitation in single crystalline films of Yb:YAG / Ya. M.Zakharko, A. P.Luchechko, S. B.Ubizskii, I. I. Syvorotka, N. V.Martynyuk, I. M.Syvorotka // Rad. Measurements. – 2007. – 42. – P. 843–846.*
10. *Martynyuk N.V. Optical in-situ study of the oxidation and reduction kinetics of Yb-substituted YAG epitaxial films / N.V. Martynyuk, S.B. Ubizskii, O.A. Buryy, K. D. Becker, M. Kreye // Phys. stat. sol. (c). – 2005. – 2 (1). – P. 330–333.*
11. *Kreye M. An optical in-situ study of the re-oxidation kinetics of mixed valent $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / M. Kreye, K.D. Becker // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – 5. – P. 2283–2290.*
12. *Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков – М.: Химия, 1978. – 360 с.*
13. *Henke M. Preparation and spectroscopy of Yb^{2+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , and LiBaF_3 / M. Henke, J. Person, S. Kuck // J. of Lumin. – 2000. – 87–89. – P. 1049–1051.*
14. *Зміна зарядового стану йонів ітербію у сильноактивованих кристалах та епітаксійних плівках $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / Н. В. Мартинюк, О. А. Бурій, С. Б. Убізський, І. І. Сиворотка, А. Бьоргер, К.-Д. Беккер // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”. – 2008: Електроніка. – № 619. – С. 87–93.*
15. *Crank J. The Mathematics of Diffusion / J. Crank - Oxford: Clarendon Press, 1955. - 341 p.*
16. *Akhmadullin I. Sh. Thermo- and photoinduced defects in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals / I. Sh. Akhmadullin, S. A. Migachev, S. P. Mironov // Nucl. Instr. & Methods in Phys. Research. – 1992. – B65. – P. 270–274.*

17. Зоренко Ю. В. Люмінесценція монокристалів і монокристалічних плівок окисних сполук з структурою гранату та перовскіту: дис. ... доктора фіз.-мат. наук: 01.04.10 / Юрій Володимирович Зоренко. - Львів, 2008. - 303 с.
18. Физика твердого тела: энциклоп. словарь / [ред. В. Г. Барьяхтар]. - К.: Наукова думка, 1996. - Т.1. - 656 с.
19. Ковальчук Є.П. Фізична хімія / Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк [підручник]. - Львів: Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2007. - 800 с.
20. Межфазовая граница газ – твёрдое тело / Под ред. Э. Флада. - [Пер. с англ. Лопаткина А. А., Степанца Г. Ф., Ю. А. Эльтекова] – М.: Мир, 1970. - 434 с.
21. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции / А. А. Лопаткин – М.: Изд-во МГУ, 1983. - 344 с.
22. Бринауер С. Адсорбция газов и паров / С. Бринауер. - Т. 1. - [Пер. с англ. Беринга Б. П., Древинга В. П., Киселева А. В. и др.]. - М.: Гос. изд-во иностран. лит-ры, 1948. - 781 с.
23. Kaminskii A. Laser Crystals / A. Kaminskii – Berlin: Springer-Verlag, 1990. - 613 p.