

УДК 535.37 + 548.76

© 1993

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Gd_3Ga_5O_{12}$

Я. О. Довгий, И. В. Китык, А. О. Матковский,
Д. Ю. Сугак, С. Б. Убизский

На основании квантовохимических расчетов спектроскопических характеристик точечных дефектов вакансионного типа в кристаллах $Gd_3Ga_5O_{12}$ определены энергии соответствующих оптических переходов, их вероятности, а также их уширение. На основании аппроксимации оптических спектров наведенного дополнительного поглощения набором линий лорецовской формы с параметрами, полученными из квантовохимических расчетов, предпринята попытка объяснения, образования и превращения центров окраски в облученных кристаллах ГГГ.

Изучение дефектов вакансионного происхождения в монокристаллах гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) представляется актуальным по нескольким причинам. Во-первых, такие исследования имеют большое прикладное значение при использовании кристаллов в качестве лазерных матриц [1], подложечных материалов для эпитаксиального выращивания феррогранатовых пленок [2] и т. п. Существенным достоинством этих кристаллов является высокая прозрачность в видимой и ИК областях спектра, оптическая и радиационная стойкость. С другой стороны, кристаллы ГГГ представляют собой удобные модельные объекты при изучении вопросов образования дефектных состояний в сложных оксидах прежде всего под действием радиации [3-5].

В предыдущей работе [6] нами были проведены теоретические оценки распределения электронной плотности дефектов вакансионного происхождения в ГГГ исходя из самосогласованных расчетов нелокального псевдопотенциала, сберегающего норму [7]. При этом проводились расчеты зонной структуры, распределения электронной плотности с коррекцией модельных параметров по данным оптической спектроскопии [8]. На этой основе определялись наиболее вероятные типы дефектных состояний и концентрации радиационных дефектов. Однако этого недостаточно для сравнения с экспериментом, в частности, при интерпретации данных по дополнительному поглощению (ДП) в облученных кристаллах и природы процессов взаимопревращения дефектов.

Поэтому целью настоящей работы был квантовохимический расчет спектроскопических характеристик точечных дефектов вакансионного типа в кристаллах ГГГ, включая энергии оптических переходов, их вероятности, естественное и электрон-фононное уширение, а также попытка объяснения процессов образования и перестройки центров окраски в облученных кристаллах ГГГ на основе аппроксимации спектров наведенного ДП набором линий поглощения, соответствующих рассчитанным характеристикам дефектных центров.

На первом этапе проводились расчеты положения энергетических термов дефектов без учета влияния решеточной подсистемы. Расчет электронной плотности [6], перенормированный на вакансионные дефекты, давал информацию о волновых функциях и их собственных значениях вблизи дефекта соответствующего типа. Полученные значения служили базовыми при использовании метода

функций Грина для кристаллов с нарушенной трансляционной симметрией. При этом предполагалось совпадение размерности базисов локализованных орбиталей в идеальном кристалле и в кристалле с нарушенной симметрией. Более подробно соответствующая методика расчета приведена в [9]. Матрица возмущения $U_{kk'}$ (r) определялась в узельном представлении

$$U_{kk'}(r) = \sum_i U_{kk'}^{(i)}(r_i - r_g - r) - U_{kk'}(r_g - r). \quad (1)$$

Здесь суммирование по i проводилось до получения совпадения двух последующих собственных значений в пределах $0.03 R_y$, что обычно наступало при учете от 6 (для случая кислорода) до 12 (для случая гадолиния) координатных сфер. Для удобства выражение для потенциальной энергии интерполировалось в виде суммы двух экспоненциальных компонент

$$U_{kk'}(r) = -\frac{Z}{r} [A_1 \exp(-\alpha_1 r) + A_2 \exp(-\alpha_2 r)], \quad (2)$$

где Z — заряд валентных электронов; $A_1, A_2, \alpha_1, \alpha_2$ — интерполяционные параметры.

Для самосогласования на каждом шаге итерации проводились расчеты электронной плотности

$$\rho(r) = \frac{Z}{4\pi r} [A_1 \alpha_1^2 \exp(-\alpha_1 r) + A_2 \alpha_2^2 \exp(-\alpha_2 r)]. \quad (3)$$

Обменная поправка вводилась с использованием слэтеровской аппроксимации в приближении локальной плотности [10]

$$U_{0-k}(r) = \frac{3}{2} \alpha_x \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3}, \quad (4)$$

где α_x — вариационный параметр, который при проведении расчетов изменялся в пределах 1—1.5.

Для учета возмущения дефекта на волновые функции кристалла использовался метод функций Грина с учетом значительной локализации данных вакансий. При этом записывалось соотношение Дайсона, в котором учитывалось возмущение дефекта с локальным зарядом и массой

$$G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'} = G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(0) + G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(0) U_{kk'}(r) G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(1), \quad (5)$$

где $G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(0)$ и $G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(1)$ — функции Грина для идеального кристалла и кристалла с возмущающим дефектом, определяемые по соотношению

$$G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(\Gamma_\lambda^\Delta, \omega) = \sum_i \frac{\alpha_\omega^\gamma(\Gamma_\lambda^\Delta) \alpha_\omega^{\gamma'}(\Gamma_\lambda^\Delta)}{\omega^2 - \omega_i^2 - i\delta}, \quad (6)$$

где Γ_λ^Δ — λ -е неприводимое представление для Δ -й компоненты потенциала; $\alpha_\omega^\gamma(\Gamma_\lambda^\Delta)$, ω_i — соответствующие значения собственных векторов и значений; δ — параметр релаксации; γ, γ' — номера координационной сферы.

Дальнейшим существенным моментом является допущение о быстро затухающем характере волновой функции вакансионного дефекта. Это дает возможность

провести разбиение соответствующей области кристалла на две. В первую включаем атомные орбитали, централизованные в дефектной области кристалла, а во вторую — волновые функции кристалла, централизованные вне ее и полученные из решения секулярного уравнения нелокального псевдопотенциала, сберегающего норму. С учетом перекрытия этих областей, а также их асимметрии получим четыре компонента матрицы G_{ij} , связанные соотношениями

$$\begin{aligned} G_{11}(E) &= [U_{11} - U_{12}(U_{22}^{(0)})^{-1}U_{21}]^{-1}, \\ G_{21}(E) &= (U_{22}^{(0)})^{-1}U_{21}G_{11}(E) \equiv G_{12}(E), \\ G_{22}(E) &= (U_{22}^{(0)})^{-1} - (U_{22}^{(0)})^{-1}U_{21}G_{12}, \end{aligned} \quad (7)$$

где матрица $U_{kk'}$ имеет вид

$$(U_{22}^{(0)})^{-1} = G_{22}^{(0)} - G_{21}^{(0)}(G_{11}^{(0)})^{-1}G_{12}^{(0)}, \quad (8)$$

т. е. связана с функциями Грина идеального кристалла, определяемыми по (6). Суммирование проводилось более чем в 4500 точках неприводимой части зоны Бриллюэна. При расчетах учитывались особенности, связанные с экранированием (за счет пуассоновских и слэтеровских поправок).

Имея волновые функции и их собственные значения, логично перейти к оценкам вероятностей оптических переходов, определяемых дипольными матричными моментами переходов. Расчет вероятностей оптических переходов проводился как для переходов зона—центр, так и для внутрицентровых переходов

$$P_{\alpha \rightarrow \beta} = \langle \alpha | e | \beta \rangle, \quad (9)$$

где e — вектор падающей электромагнитной волны; α, β — волновые функции исходного и конечного состояний оптического перехода; $P_{\alpha \rightarrow \beta}$ — вероятность соответствующего перехода. При этом в случае, если одно из состояний является зонным, использовался метод спечточек с весовыми коэффициентами [11], позволивший существенно ускорить суммирование по зоне Бриллюэна. С целью проведения аналитических вычислений соотношения (9) выражения для волновых функций представлялись в полиномиально-гауссовом виде

$$\Psi(\alpha, r) = \sum_k (D_k + D_{k+1} \exp(-\gamma_k r^2) + D_{k+2} r^2 \exp(-\beta_k r^2)), \quad (10)$$

где D_k, α_k, β_k — коэффициенты, получаемые при нелинейной интерполяции волновой функции состояния α . Кроме значительного упрощения процедуры вычислений вероятностей переходов, такая форма интегралов позволяет также более успешно проводить оценки гибридизации различных перекрывающихся между собой волновых функций дефектных состояний.

Для корректного учета динамики решетки проводились расчеты электрон-фононного взаимодействия. При этом вычислялись операторы электрон-фононного взаимодействия в линейном приближении

$$V_{э-ф}(\Gamma_l) = \sum_{m,s} e^2 \left(Z_{ms} \frac{r_s - u_{ms}}{|r_s - u_{ms}|^3} - \sum_{m',s'} Z_{m's'} \frac{r_{s'} - u_{m's'}}{|r_{s'} - u_{m's'}|^3} \right) \frac{1}{\sqrt{M_{ms}}}, \quad (11)$$

где $Z_{m,s}$ — эффективные заряды колеблющихся ионов; m, s — номера соответствующих ионов; $u_{m,s}, u_{m',s'}$ — смещения ионов из своих равновесных положений $r_s, r_{s'}$; M_{ms} — эффективные массы ионов m и s ; Γ_i — неприводимое представление, по которому преобразуется данный оператор электрон-фононного взаимодействия.

Вероятность однофононных излучательных переходов, индуцированных колебаниями с частотой Ω_f , равна

$$P(\Omega_f, \omega_\alpha) = \frac{4(\omega_\alpha - \omega - \Omega_f)^3 Q}{h^2 c^3 H g(\Gamma_i)} \quad (12)$$

где H — сумма ширин линий, участвующих в переходах; ω_α — частота электронных переходов; Ω_f — энергия фононов кристалла; $g(\Gamma_i)$ — вырождение соответствующих электронных уровней. Параметр Q можно записать в виде

$$Q = \sum_{\alpha}^{g(\Gamma_\alpha)} \sum_{\beta}^{g(\Gamma_\beta)} \left\{ \left| \sum_{\varphi} \frac{\langle \alpha, n_\Omega | V_{\alpha-\varphi}(\Gamma_i) | \beta, n_\Omega + 1 \rangle \langle \varphi | e | \beta \rangle}{\omega_\alpha - \omega_\beta + \Omega_f} + \frac{\langle \alpha | e | \varphi \rangle \langle \varphi, n_\Omega | V_{\alpha-\varphi}(\Gamma_i) | \beta, n_\Omega - 1 \rangle}{\omega_\alpha - \omega_\beta - \Omega_f} \right|^2 \right\}_{\bar{\Theta}}, \quad (13)$$

где α и β — электронные состояния нижнего и верхнего состояний; φ — промежуточные виртуальные состояния; e — дипольный момент электронного перехода; суммирование проводится по всем промежуточным состояниям с учетом вырождения данных уровней; $\bar{\Theta}$ означает усреднение по числам населенности фононов n_Ω и направлениям распространения фононов с частотой Ω_f . Для более точного учета различных колебаний по всей ЗБ использовались фононные спектры ГГГ, полученные в [12].

При расчетах были рассмотрены такие типы дефектных центров: вакансии кислорода V_O ; вакансии кислорода, захватившие по одному и два электрона $V_O + e (F^+)$ и $V_O + 2e (F)$ соответственно; вакансия галлия (V_{Ga}) и гадолиния (V_{Gd}), а также катионные вакансии, захватившие дырку ($V_{Ga} + p$ и $V_{Gd} + p$). Отметим, что в кристалле ГГГ существуют три неэквивалентные позиции аниона и по две неэквивалентные катионные позиции. Всего было рассмотрено 17 различных центров.

В таблице приведены спектроскопические характеристики оптических переходов валентная «зона—центр», а на рис. 1 показаны диаграммы соответствующих переходов. Кроме переходов зона—центр, рассчитывались также вероятности внутрицентровых переходов с основного на возбужденные уровни. Как оказалось, вероятности таких переходов значительно меньше вероятности переходов «зона—центр», а возбужденные уровни существенно делокализованы и гибридизируются с зоной проводимости. Поэтому внутрицентровые переходы в данных центрах, видимо, не будут существенно влиять на спектры поглощения.

Полученные спектроскопические параметры в принципе позволяют провести аппроксимацию спектров ДП облученных кристаллов ГГГ набором линий лоренцевской формы, соответствующих оптическим переходам с участием дефектных центров. Нами предпринята попытка аппроксимировать спектры ДП, наведенного в ГГГ облучением электронами с энергией $E = 1.3$ МэВ потоком $\Phi = 10^{16}$ см $^{-2}$ (спектр I), а также электронами с $E = 3.5$ МэВ и $\Phi = 10^{17}$ см $^{-2}$ (спектр II), которые были получены ранее в [13]. Аппроксимация проводилась методом линейной регрессии. Параметрами регрессии выступали изменения концентрации соответствующей

Спектроскопические характеристики оптических переходов «валентная зона—центр» для различных центров вакансионного типа в кристалле ГГТ (E — энергия перехода, P и ΔE — интенсивность и ширина перехода на половине высоты соответственно, f — сила осциллятора)

Тип центра (усл. обозн. (позиция))	E , эВ	ΔE , эВ	P , отн. ед.	f , отн. ед.
$A-V_O$ (1)	2.31	0.37	0.49	0.1813
$B-V_O + e$ (1)	3.5	0.37	0.53	0.1961
$C-V_O + 2e$ (1)	3.47	0.37	0.46	0.1702
$D-V_O$ (2)	1.79	0.31	0.39	0.1209
$E-V_O + e$ (2)	2.90	0.31	0.43	0.1333
$F-V_O + 2e$ (2)	3.01	0.31	0.36	0.1116
$G-V_O$ (3)	1.01	0.25	0.21	0.0525
$H-V_O + e$ (3)	2.16	0.24	0.16	0.0384
$I-V_O + 2e$ (3)	2.23	0.24	0.17	0.0408
$J-V_{Ga}$ (1)	4.62	0.31	0.17	0.0527
$K-V_{Ga} + p$ (1)	4.47	0.16	0.23	0.0368
$L-V_{Ga}$ (2)	4.19	0.27	0.22	0.0594
$M-V_{Ga} + p$ (2)	3.00	0.19	0.21	0.0399
$N-V_{Gd}$ (1)	5.62	0.14	0.08	0.0112
$O-V_{Gd} + p$ (1)	5.38	0.19	0.02	0.0038
$P-V_{Gd}$ (2)	5.74	0.09	0.04	0.0036
$Q-V_{Gd} + p$ (2)	5.16	0.11	0.04	0.0044

ющих центров, которая определялась по интенсивности составляющих спектр линий поглощения согласно известной формуле Смакулы—Декстера [14].

Прежде всего следует отметить, что спектр I образуется вследствие преимущественно процессов ионизационной перезарядки ростовых дефектов в кристалле ГГТ [13]. Его особенностью является наличие сложной полосы поглощения с как минимум двумя максимумами $32\ 000$ — $28\ 000\ \text{см}^{-1}$ и $24\ 000$ — $21\ 000\ \text{см}^{-1}$, обозначенных в [13] как A и B , а также просветления в области края фундаментального поглощения (рис. 2). Спектр II, кроме указанных полос A и B , содержит более интенсивную полосу поглощения (полосу C) с максимумом $33\ 500\ \text{см}^{-1}$ и потемнение в области фундаментального края (рис. 3), связанное, согласно [13], в основном с образованием радиационных дефектов при облучении. Попытаемся объяснить ДП, основываясь на результатах аппроксимации.

В модель первого приближения будем включать переходы типа «зона—центр», параметры которых приведены в таблице. Если ограничиться лишь центрами на кислородных вакансиях, то невозможно объяснить наличие просветления и полосы A в спектре I (рис. 2, a), а также полосы C и потемнения вблизи края поглощения в спектре II (рис. 3, a). Добавляя к кислородным центрам центры на катионных вакансиях, можно предпо-

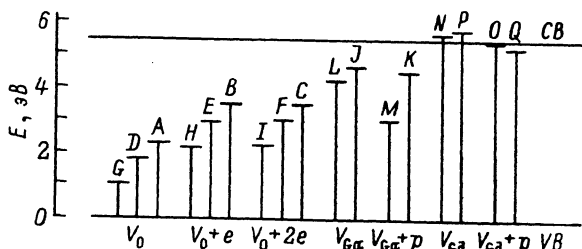


Рис. 1. Диаграмма расположения уровней вакансионного типа и переходов «зона—центр» в ГГТ.

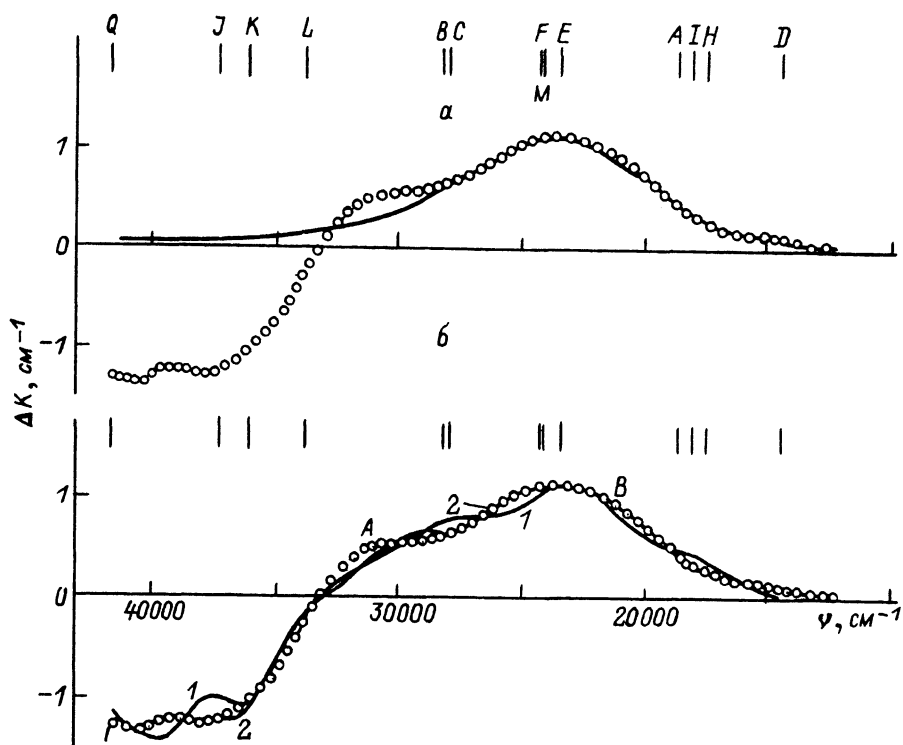


Рис. 2. Аппроксимация спектра дополнительного поглощения, вызванного облучением ГГГ электронами с $E = 1.3$ МэВ ($\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$), с помощью наборов линий А—І (а) и А—Q (б).

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии 1, 2 — аппроксимирующие кривые соответственно без и с наложением дополнительных условий.

ложить связь полосы С в спектре II в основном с дефектами галлиевой подрешетки, а потемнение в области края — с дефектами по гадолинию (рис. 3, б, в). Очевидно, это связано с энергетическим положением уровней рассмотренных центров.¹

Если же рассматривать все 17 переходов «зона—центр» (см. таблицу), то спектры ДП удастся аппроксимировать вполне удовлетворительно. При этом каждая из полос поглощения А, В и С является суперпозицией нескольких линий поглощения. Хотя их вклады конечно разные, но, например, полосу В можно связывать в основном с центрами F^+ типа.

Вместе с тем анализ полученных из аппроксимации изменений концентрации центров недостаточно хорошо согласуется с результатами расчета концентраций радиационных дефектов в [6], а также с выводами [13] о том, что в случае облучения ГГГ электронами с $E = 1.3$ МэВ и $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ концентрация вновь образованных радиационных дефектов мала по сравнению с концентрацией центров перезаряженных в результате ионизационного действия облучения, а в случае облучения электронами с $E = 3.5$ МэВ и $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ концентрация радиационных дефектов сравнима или больше концентрации перезаряженных центров.

Чтобы устранить это противоречие, можно уточнить принятую модель наложением дополнительных условий, отражающих указанные свойства физической

¹ В отношении просветления в области края и полосы А в спектре I можно утверждать лишь, что они могут быть связаны с дефектами катионов.

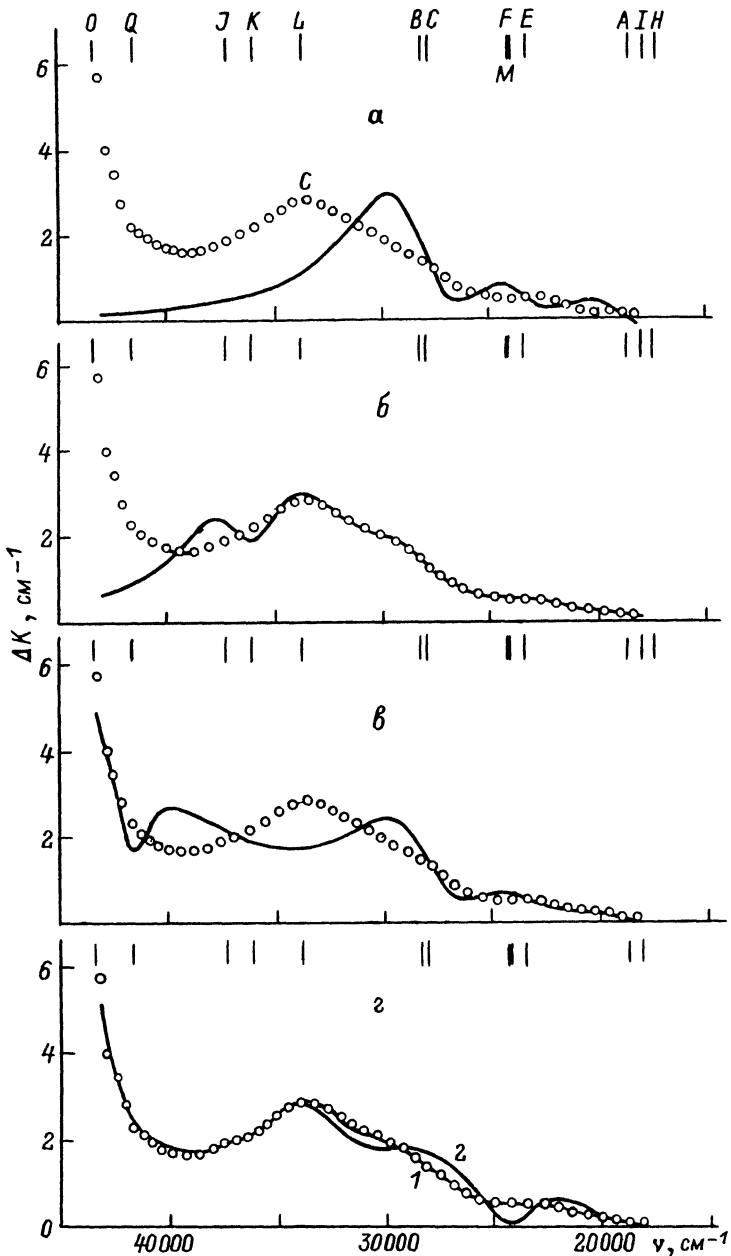


Рис. 3. Аппроксимация спектра дополнительного поглощения, вызванного облучением ГТГ электронами с $E = 3.5$ мэВ ($\Phi = 10^{17}$ см $^{-2}$), с помощью наборов линий поглощения A-I (а), A-M (б), A-I и V-Q (в), A-Q (г).

Точки — экспериментальные данные; сплошные линии 1, 2 — аппроксимирующие кривые соответственно без и с наложением дополнительных условий.

системы. Такими могут быть условия баланса концентраций дефектов до и после облучения вида

$$\Delta C_{V_0}^i + \Delta C_{V_0+e}^i + \Delta C_{V_0+2e}^i = C_0^i, \quad (14)$$

где C_0^i — концентрация кислородных вакансий в i -й позиции, возникающая в результате облучения; $\Delta C_{V_0}^i$, $\Delta C_{V_0+e}^i$, $\Delta C_{V_0+2e}^i$ — изменение концентраций соответствующих центров в результате облучения. Концентрации радиационных дефектов в подрешетках ГГГ были рассчитаны ранее в [6]. Наложение условий вида (14) проводилось включением их в фундаментальную систему уравнений регрессии с некоторыми весовыми коэффициентами. Последние оптимизировались таким образом, чтобы при минимально возможной погрешности аппроксимации погрешность дисбаланса концентраций не превышала заданной величины.

Поскольку абсолютные значения интенсивности переходов и сил осцилляторов неизвестны, а имеются лишь их относительные величины, то аппроксимация проводилась для различных значений (абсолютных) сил осциллятора при их пропорциональном увеличении или уменьшении. В определенных пределах изменения абсолютных значений сил осцилляторов (почти два порядка) удается провести аппроксимацию спектров ДП при наложении условий баланса концентраций. При этом вид аппроксимирующих кривых изменятся незначительно, существенно меняются лишь искомые параметры регрессии. Кроме того, с уменьшением погрешности дисбаланса рост погрешности аппроксимации выходит на насыщение. Последнее обстоятельство, по нашему мнению, свидетельствует об определенной физической обоснованности рассмотренной модели. Однако следует отметить, что наложение дополнительных условий вида (14) для случая вакансий гадолиния не позволяет вообще получить удовлетворительную аппроксимацию при приемлемых значениях погрешности дисбаланса. Это, по-видимому, связано с необходимостью уточнения модели путем включения дополнительных центров, а также, возможно, с недостаточной точностью экспериментальных значений в области края поглощения и отсутствием продолжения спектров ДП в коротковолновую область.

Результаты аппроксимации спектра I свидетельствуют о наличии двух выраженных тенденций взаимопревращения дефектных центров в результате ионизационной перезарядки — увеличения концентрации F -центров и V_{Ga} -центров. В случае рассмотрения спектра II наблюдается также увеличение F^+ - и V_{Ga} -центров, но в значительной степени за счет создания новых радиационных дефектов.

Таким образом, на основе впервые выполненных расчетов спектроскопических параметров дефектных центров вакансионного типа и соответствующих оптических переходов (энергия, ширина, относительные значения интенсивности и силы осциллятора) предпринята попытка аппроксимации спектров наведенного поглощения в облученных кристаллах ГГГ, которая позволила сделать некоторые предположения о природе процессов образования и перезарядки центров окраски при облучении.

Список литературы

- [1] Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
- [2] Балбашов А. М., Червоненкис А. Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. М.: Энергия, 1979. 217 с.
- [3] Metsellar R. M., Damen J. P. M., Larsen P. K., Heyberts M. A. // Phys. Stat. Sol. 1976. V. 34A. N 2. P. 665—670.
- [4] Pardavi-Horvath M., Osway M. // Phys. Stat. Sol. 1983. V. 80A. N 2. P. K183—K185.
- [5] Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Улманис У. А., Савицкий В. Г. // Препринт ЛАФИ-121. Ин-т физики АН Латвии, 1987.

- [6] Довгий Я. О., Китык И. В., Матковский А. О., Сугак Д. Ю., Убизский С. Б. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1078—1082.
- [7] Schlüter M. // *Kelv. Phys. Acta.* 1985. V. 58. N 2. P. 355—370.
- [8] Носенко А. Е., Китык И. В. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 3. С. 386—389.
- [9] Антоняк О. Т., Китык И. В., Пидзырайло Н. С. // *Опт. и спектр.* 1987. Т. 63. № 3. С. 529—534.
- [10] Herman F., Schklüter M. *Atomic Structure Calculations.* Prentice—Hall, Englewood Cliffs. N. Y., 1963.
- [11] Chadi D. J., Cohen M. L. // *Phys. Rev.* 1974. V. B8. N 12. P. 5747—5753.
- [12] Билый А. И. // Автореф. канд. дис. Львов, 1987.
- [13] Matkovskii A. O., Sugak D. Yu., Ubizskii S. B. et al. // *Phys. Stat. Sol.* 1991. V. 128A. N 11. P. 21—29.
- [14] Dexter D. L. // *Phys. Rev.* 1956. V. 101B. N 1. P. 48—55.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
18 июня 1992 г.
