

PARAMETERS OF IMPURITY CENTERS FORMED IN SILICON BY DOPING OF Se AND Te ATOMS

V. M. HARUTYUNYAN, R. S. BARSEGYAN, G. E. GRIGORYAN,
B. O. SEMERDJIAN

Technological regimes of producing Se and Te doped silicon are given. The parameters of energy levels of Se and Te donor centers doped in Si were investigated by means of methods of temperature dependence of conductivity, Hall effect, photoconductivity and photocapacitance. The presence of two deep Se-related donor levels ($E_c - 0.3$ eV) and ($E_c - 0.51$ eV) and one deep Te-related donor level ($E_c - 0.2$ eV) in the forbidden band of Si were found. The measured values of the energy of thermal and optical ionization coincided, and concentrations of electrically active atoms of Se and Te in silicon were respectively $\approx 3.2 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ and $\approx 1 \cdot 10^{16}$ cm⁻³. The photoionization cross section for the ($E_c - 0.3$ eV) level of Se at the maximum located near $\lambda = 3.8$ μ m is approximately $1.5 \cdot 10^{-16}$ cm², while that for the Te level at $\lambda = 5.2$ μ m is $\approx 5 \cdot 10^{-16}$ cm².

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 23, вып. 2, 105—109 (1988)

УДК 548.5

ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНИЙ

Т. И. БУТАЕВА, А. С. КУЗАНЯН, А. Г. ПЕТРОСЯН, Г. О. ШИРИНЯН

Институт физических исследований АН АрмССР

(Поступила в редакцию 9 марта 1987 г.)

Изучены кристаллы-гранаты $Y_3Al_5O_{12}-Ca^{2+}$, Zr^{4+} и $Y_3Al_5O_{12}-Mg^{2+}$, Zr^{4+} , полученные твердофазным методом и из расплава методом Бриджмена. Сравнением измеренных и расчетных значений параметров элементарной ячейки показано, что ионы Zr^{4+} в гранатах $Y_3Al_5O_{12}-Ca^{2+}$, Zr^{4+} заполняют октаэдрические узлы, а в $Y_3Al_5O_{12}-Mg^{2+}$, Zr^{4+} —додекаэдрические и октаэдрические узлы.

Цирконий замещает в иттрий-алюминиевом гранате ($Y_3Al_5O_{12}$) узлы с восьмерным кислородным окружением, причем, благодаря принципу сохранения электронейтральности, решетка граната стабилизирует неустойчивое трехвалентное состояние Zr^{3+} [1]. Основным препятствием для заполнения ионами Zr^{3+} октаэдрических узлов является размерный фактор ($r_{Zr^{3+}} > r_{Zr^{4+}}$ (VI) = 0,72 А, $r_{Al^{3+}} = 0,53$ А). Представляет интерес реализация сложных замещений типа $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+}$ или $Zr^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ (VI) при введении в кристаллы дополнительных ионов с устойчивым двухзарядным состоянием.

В настоящей работе изучены кристаллы-гранаты $Y_3Al_5O_{12}-Ca^{2+}$, Zr^{4+} и $Y_3Al_5O_{12}-Mg^{2+}$, Zr^{4+} , полученные твердофазным методом и из расплава. Структурные позиции, заполняемые ионами Zr^{4+} , определялись по данным измерений параметров элементарной ячейки (a_0) и спектральным способом. Хотя ионы Zr^{4+} не имеют полос поглощения

в области прозрачности граната, спектральная идентификация возможна, благодаря наличию у циркония „индикаторных“ свойств, — при заполнении восьмерных по кислороду узлов ионы Zr^{4+} могут быть частично переведены в состояния Zr^{3+} (например путем ионизирующей обработки кристаллов), с которыми в видимой области спектра связана широкая полоса поглощения с максимумом на длине волны 0,49 мкм [1].

Для приготовления образцов использовались оксиды Y_2O_3 (ИтО — В), Al_2O_3 (осч), $CaCO_3$ (осч), MgO (осч) и ZrO_2 (хч). Количественные составы рассчитывались по формулам $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Al_{2-x}Zr_x](Al_3)O_{12}$ и $\{Y_3\}[Al_{2-2x}Mg_xZr_x](Al_3)O_{12}$ для значений x от 0 до 0,25. Керамические образцы изготавливались твердофазным методом при 1900 К в нейтрально-восстановительной среде до получения однофазного продукта. Кристаллические образцы получались из расплава [методом Бриджмена].

Значения a_0 измерялись порошковым методом на аппаратуре УРС—2,0 с ошибкой менее $1 \cdot 10^{-3}$ А. Эта же аппаратура использовалась в качестве источника ионизирующего излучения (Cu-антикатод, $U=38$ кВ, $I=4$ мА). Оптические спектры поглощения кристаллов ($d=3$ мм) снимались при 300 К на спектрофотометре СФ-8 в области 0,2—2 мкм.

Расчетные прямые зависимостей a_0 от структурного положения примесных ионов в решетке граната и их концентрации для всех исследуемых составов изображены на рис. 1. Расчет проведен по методике [2] с использованием значений ионных радиусов в соответствующих координациях [3]. Там же отмечены измеренные значения a_0 для керамических и расплавных образцов. В последнем случае использованы значения кон-

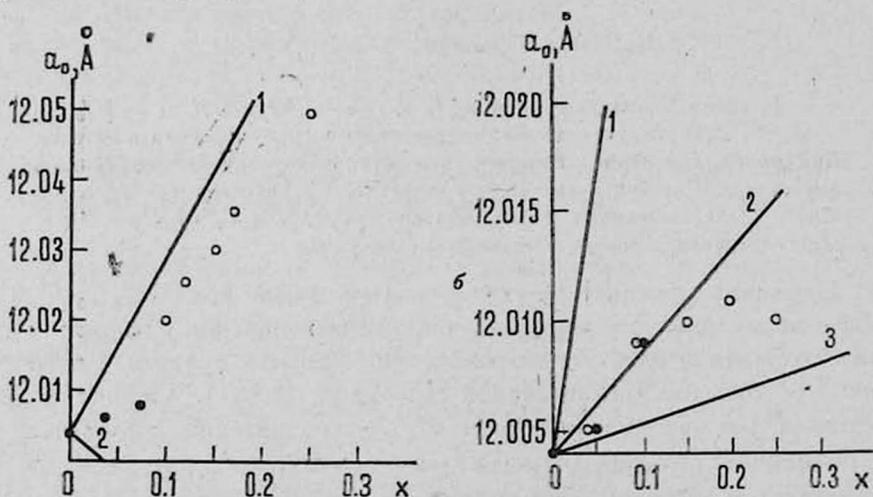


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости a_0 от x и структурного положения примесей в решетке гранатов:

- а) $\{Y_{3-x}Ca_x\}[Al_{2-x}Zr_x](Al_3)O_{12}$ — 1, $\{Y_{3-2x}Ca_xZr_x\}[Al_2](Al_3)O_{12}$ — 2;
 б) $\{Y_3\}[Al_{2-2x}Mg_xZr_x](Al_3)O_{12}$ — 1, $\{Y_{3-x}Mg_x\}[Al_{2-x}Zr_x](Al_3)O_{12}$ — 2,
 $\{Y_{3-x}Zr_x\}[Al_{2-x}Mg_x](Al_3)O_{12}$ — 3; (●) — кристаллические образцы, (○) — керамические образцы, прямые — расчетные зависимости.

центрации примеси в расплавах, поэтому эти данные носят качественный характер (коэффициент распределения примесей < 1).

Для образцов состава $Y_3 Al_5 O_{12} - Ca^{2+}, Zr^{4+}$ (рис. 1а) расчетные прямые построены для замещений типа $\{Y_{3-x} Ca_x\} [Al_{2-x} Zr_x] (Al_3) O_{12}$ и $\{Y_{3-2x} Ca_x Zr_x\} [Al_2] (Al_3) O_{12}$. В первом случае a_0 возрастает с увеличением x из-за того, что ионные радиусы Ca^{2+} (1,12 А) и Zr^{4+} (0,72А) превосходят соответствующие значения для ионов Y^{3+} (1,02 А) и Al^{3+} (0,53 А) в соответствующих координациях. В случае вхождения ионов Ca^{2+} и Zr^{4+} только в додекаэдрические узлы решетки a_0 уменьшается с увеличением x , так как разность между ионными радиусами Ca^{2+} и Y^{3+} ($\Delta r = 0,1$ А) меньше, чем для ионов Y^{3+} и Zr^{4+} ($\Delta r = 0,18$ А). Как следует из рисунка, измеренные значения a_0 в керамических образцах однозначно показывают соответствие замещению $Zr^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ в октаэдрических узлах решетки. В расплавных образцах также наблюдается возрастание a_0 с увеличением x . Кристаллы $Y_3 Al_5 O_{12} - Ca^{2+}, Zr^{4+}$ бесцветны и не имеют полос поглощения в видимой области спектра.

Для образцов $Y_3 Al_5 O_{12} - Mg^{2+}, Zr^{4+}$ (рис. 1б) расчетные прямые построены для замещений типа $\{Y_{3-x} Zr_x\} [Al_{2-x} Mg_x] (Al_3) O_{12}$, $\{Y_{3-x} Mg_x\} [Al_{2-x} Zr_x] (Al_3) O_{12}$ и $\{Y_3\} [Al_{2-2x} Mg_x Zr_x] (Al_3) O_{12}$. Согласно измерениям значения a_0 в керамических образцах лежат в области между расчетными прямыми, соответствующими первым двум из вышеуказанных случаев замещения, т.е. свидетельствуют о вхождении ионов Zr^{4+} и Mg^{2+} в октаэдрические и додекаэдрические узлы решетки. В расплавных образцах также наблюдается возрастание a_0 с увеличением x .

Кристаллы $Y_3 Al_5 O_{12} - Mg^{2+}, Zr^{4+}$ окрашены в красный цвет из-за наличия в оптических спектрах поглощения широкой полосы с максимумом на длине 490 нм, характерной для ионов Zr^{3+} [1]. Стабилизация в решетке этих кристаллов некоторого количества ионов Zr^{3+} обусловлена нарушением исходного состава расплава из-за потерь на испарение оксида MgO (давление пара MgO при 2000 К равно $8,11 \cdot 10^{-1}$ Па и значительно превосходит давление пара $ZrO_2 - 3,28 \cdot 10^{-9}$ Па [4]). Введение в исходный расплав избыточного количества MgO , компенсирующего испарение, приводит к исчезновению полосы поглощения, обусловленной ионами Zr^{3+} . Эти кристаллы бесцветны и не имеют полос поглощения в области 0,2—2 мкм.

Воздействие на бесцветные кристаллы $Y_3 Al_5 O_{12} - Mg^{2+}, Zr^{4+}$ рентгеновского излучения приводит к окрашиванию в красный цвет и появлению в оптических спектрах полосы поглощения, характерной для ионов Zr^{3+} в додекаэдрических узлах решетки. На рис. 2 приведен разностный спектр поглощения кристаллов до и после облучения, характеризующий наведенное поглощение с максимумом на длине 0,49 мкм. Таким образом, согласно данным спектрального анализа часть ионов Zr^{4+} в этих кристаллах замещает ионы Y^{3+} , а по данным измерений a_0 они замещают и ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях.

В кристаллах $Y_3Al_5O_{12} - Ca^{2+}, Zr^{4+}$ ионы Zr^{4+} , по данным измерений α_0 , заполняют лишь октаэдрические узлы решетки. Отсутствие ионов Zr^{4+} в додекаэдрических узлах подтверждают и результаты спектральных исследований. На рис. 3 приведен спектр дополнительного поглощения этих кристаллов, подвергнутых воздействию рентгеновского излучения, где полоса с максимумом на длине 0,49 мкм не наблюдается. В спектре наблюдаются дополнительные полосы поглощения на длинах волн 0,77, 0,65 и 0,55 мкм.

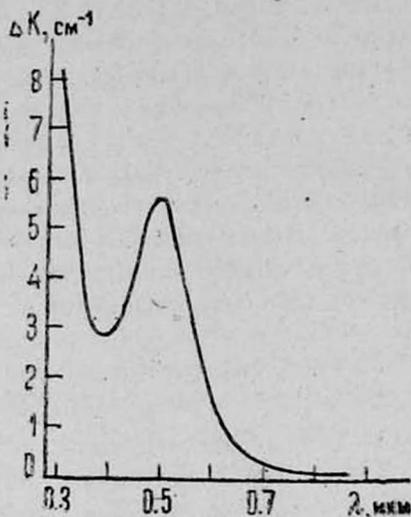


Рис. 2.

Рис. 2. Спектры дополнительного поглощения кристаллов $Y_3Al_5O_{12} - Mg^{2+}, Zr^{4+}$, подвергнутых ионизирующему облучению (300 К).

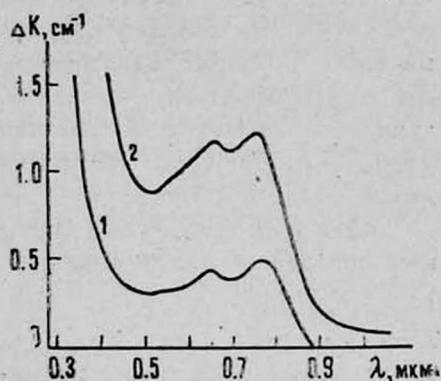


Рис. 3.

Рис. 3. Спектры дополнительного поглощения кристаллов $Y_3Al_5O_{12} - Ca^{2+}, Zr^{4+}$ (1), $Y_3Al_5O_{12} - Ca^{2+}$ (2), подвергнутых ионизирующему облучению (300 К).

Отсутствие аналогичных полос в спектрах кристаллов $Y_3Al_5O_{12} - Mg^{2+}, Zr^{4+}$ (в которых часть ионов Zr^{4+} также находится в октаэдрических узлах) не позволяет отнести их к ионам Zr^{3+} , локализованным в октаэдрических узлах. Природа наведенных полос с максимумами на длинах 0,77, 0,65 и 0,55 мкм в кристаллах $Y_3Al_5O_{12} - Ca^{2+}, Zr^{4+}$ связана с перезарядкой дефектов решетки. Аналогичные полосы появляются и в кристаллах $Y_3Al_5O_{12} - Ca^{2+}$ (рис. 3), поэтому с ионами циркония они не связаны. Отметим также, что сила кристаллического поля, действующая на ионы Zr^{3+} , в октаэдрическом окружении больше, чем в додекаэдрическом. Поэтому при локализации ионов Zr^{3+} в октаэдрических узлах расщепление их уровня $d^1(^2D)$ было бы больше, чем в случае локализации в додекаэдрических узлах, и соответствующие полосы должны были бы сместиться в коротковолновую область спектра.

В заключение отметим, что в галлиевых гранатах с двойными примесями [5] ($Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zr^{4+}$) ионы Ca^{2+} замещают додекаэдрические, а ионы Mg^{2+} и Zr^{4+} — только октаэдрические узлы кристаллической решетки.

1. Асатрян Г. Р. и др. ФТТ, 27, 3441 (1985).
2. Strooka B., Holst P., Tolksdorf W. Philips J. Res., 33, 186 (1978).
3. Shannon R. D. Acta Cryst., A 32, 751 (1976).
4. Физико-химические свойства окислов. Под ред. Г. В. Самсонова. Изд. Металлургия, М., 1978, с. 154.
5. Mateika D., Laurien R., Rusche Ch. J. Cryst. Growth, 56, 677 (1982).

ՏԱՐԱՎԱԼԵՆՏԱՅԻՆ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄԸ ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՅԻՆ ՆՈՆԱՔԱՐԵՐՈՒՄ

Տ. Ի. ԲՈՒԹՅԱՆՎԱ, Ա. Ս. ԿՈՒԶՅԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԻՐԻՆՅԱՆ

Աշխատանքում հետազոտված են պինդ ֆազաներից ստացված և հալույթից բրիչմանի եղանակով ստացված $Y_3Al_5O_{12}-Ca^{2+}$, Zr^{4+} և $Y_3Al_5O_{12}-Mg^{2+}$, Zr^{4+} նոնաբարեր-բյուրեղները: Համեմատելով էլեմենտար բջի շափերի շափված և հաշվված արժեքները, ցույց է տրված, որ Zr^{4+} իոնները $Y_3Al_5O_{12}-Ca^{2+}$, Zr^{4+} նոնաբարերում լրացնում են օրթաէդրիկ հանգույցները, իսկ $Y_3Al_5O_{12}-Mg^{2+}$, Zr^{4+} բյուրեղներում՝ դոդեկաէդրիկ և օկտաէդրիկ հանգույցները:

COMPLEX SUBSTITUTIONS IN ZIRCONIUM CONTAINING ALUMINIUM GARNETS

T. I. BUTAEVA, A. S. KUZANYAN, A. G. PETROSYAN, G. O. SHIRINYAN

Garnet crystals of $Y_3Al_5O_{12}-Ca^{2+}$, Zr^{4+} and $Y_3Al_5O_{12}-Mg^{2+}$, Zr^{4+} grown from the melt and prepared by means of solid state reaction method are investigated. It is shown that Zr^{4+} ions in $Y_3Al_5O_{12}-Ca^{2+}$, Zr^{4+} crystals fill the octahedral lattice sites, while in $Y_3Al_5O_{12}-Mg^{2+}$, Zr^{4+} they fill both the octahedral and dodecahedral sites.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 23, вып. 2, 109—111 (1988).

УДК 621.372.632

ГЕНЕРАЦИЯ ПЯТОЙ ГАРМОНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ
ПΙΚΟΣΕΚΥΝΔՈՒՆՈՒ ԼԱԶԵՐԱ ՆԱ $YAlO_3:Nd^{3+}$
В КРИСТАЛЛЕ КՐՔ

Ն. Լ. ԳԱՐԱՅԱՆՉ, Կ. Բ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Կ. Մ. ՍՈՒՏՐԱՅԱՆ

НИИ физики конденсированных сред ЕГУ

(Поступила в редакцию 20 февраля 1987 г.)

Показано, что генерацию пятой гармоники лазера на $YAlO_3:Nd^{3+}$ ($\lambda = 1079,6$ нм) можно получить в кристалле КРР при комнатной температуре суммированием частот основного излучения и четвертой гармоники. Приведены значения угла синхронизма, а также угловой и спектральной ширины синхронного взаимодействия.