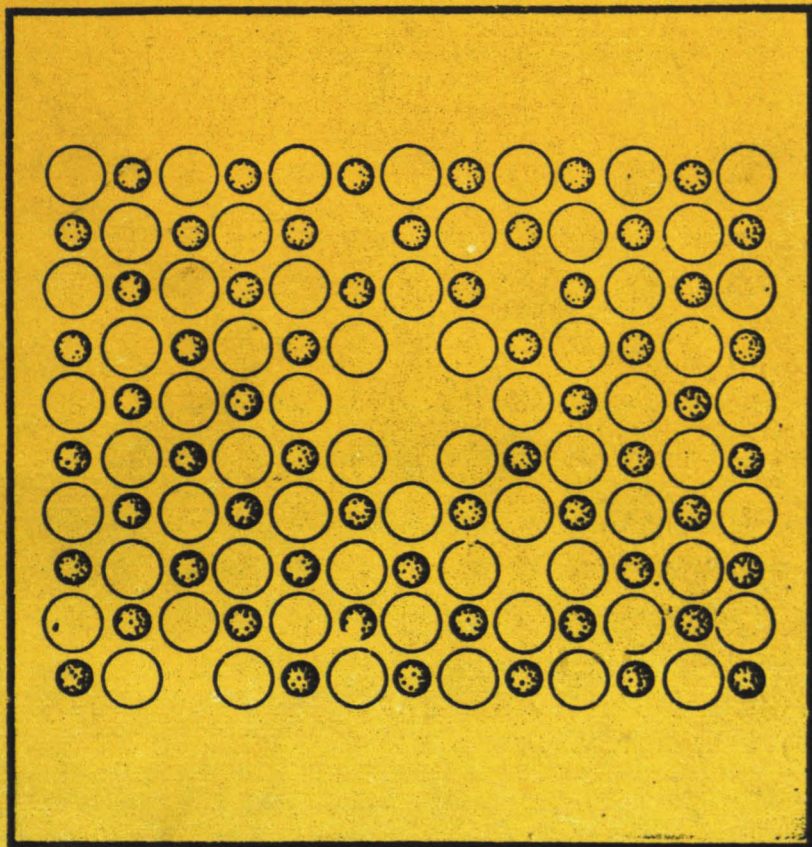




ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ОКИСЛОВ



Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ
И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ОКИСЛОВ

Межвузовский сборник научных трудов

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Рига 1981

УДК (535.37+539.2):661.8...2

ТОЧЕЧНЫЕ дефекты и люминесценция в кристаллах окислов:
Междуз. сб. научн. трудов. - Рига: Латв.ун-т им.Петра Стучки,
1981. - 114 с. с ил.

В предлагаемом сборнике сообщаются результаты расчета электронной структуры и точечных дефектов в кубических оксидных кристаллах, а также результаты моделирования электронной структуры бериллийсодержащих кристаллов и исследования динамики оксида бериллия. Приводятся данные экспериментального изучения люминесценций кристаллов MgO и CaO с изоэлектронными примесями, рубина, лейкосапфира и иттрий-алюминиевого граната. Обсуждаются механизмы излучательной рекомбинации и термоактивационных электронных процессов релаксации возбужденных оксидных кристаллов.

Сборник предназначен для научных работников, занимающихся вопросами физики твердого тела и люминесценции, для аспирантов, а также для студентов старших курсов.

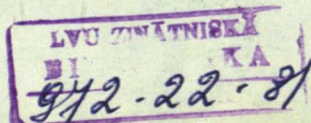
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Я.ВАЛБИС, И.ВИТОЛ, В.ГРАВЕР, В.ЗИРАП (отв.ред.),
Я.КЛЯВА, В.ПОЛМАНЕ, И.ТАЛЕ.

Печатается по решению
Редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки

Т 20403-062у 41.81.1704060000
М 812(II)-81

© Латвийский
государственный
университет
им.П.Стучки, 1981



ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КУБИЧЕСКИХ ОКСИДОВ И ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В НИХ

А. Н. Ермошкин, Р. А. Эварестов
ЛГУ им. А. А. Кданова

Статья содержит обзор теоретических работ, посвященных исследованию электронной структуры совершенных кристаллов оксидов щелочноземельных металлов и кристаллов с точечными дефектами (примесные ионы Na^+ , Al^{3+} , N^{3-} , катионная и анионная вакансии) в объеме и на поверхности. Сопоставляются полученные с помощью различных вариантов метода ЛКАО и различных приближений для потенциала кристаллического окружения результаты для спектра возбуждения и излучения, констант сверхтонкого взаимодействия, распределения электронной плотности и положения уровней дефекта относительно зон совершенного кристалла. Рассматриваются разные способы моделирования дефекта: центральный ион в поле кристалла, молекулярный кластер и квазимолекулярная расширенная элементарная ячейка. Обсуждается характер химической связи в совершенных кристаллах и влияние дефекта на зарядовое состояние ионов окружения.

В в е д е н и е

Кристаллы оксидов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) (MgO , CaO , SrO , BaO), в первую очередь MgO , находят широкое применение в технике благодаря таким свойствам, как высокая радиационная стойкость, прозрачность в инфракрасной и оптической областях спектра, механическая прочность, высокая температура плавления. Являясь двухвалентными аналогами щелочно-галогенидных кристаллов (ЩГК), эти кристаллы также имеют гранцентрированную кубическую решетку типа NaCl (кроме BaO) и обычно считаются, подобно ЩГК, чисто ионными соединениями. Однако из имеющихся экспериментальных данных следует, что оксиды ЩЗМ характеризуются, подобно изоляторам типа ЩГК,

широкой запрещенной зоной (для MgO эта величина составляет около 7,8 эВ) и в то же время обладают свойствами, типичными для полупроводников с существенно ковалентной химической связью. Действительно, эти кристаллы имеют относительно большую диэлектрическую постоянную (9,8, а ШГК около 6), малую энергию связи экситона (около 0,1 эВ, по сравнению с величиной порядка 1 эВ для ШГК) и довольно широкую валентную зону (по приближенным оценкам 7-8 эВ).

Оксиды ШЗМ экспериментально изучены значительно хуже, чем ШГК (сложности возникают при выращивании монокристаллов, интерпретации рентгеновских спектров и т.д.). Зонные расчеты этих кристаллов относятся, главным образом, к MgO . Для кристалла CaO расчеты электронной структуры выполнены лишь в последнее время, а для остальных оксидов ШЗМ практически отсутствуют.

Дискуссионным является характер химической связи в оксидах ШЗМ. Чисто ионная модель $Me^{2+}O^{2-}$ лежит в основе представлений о возникновении и различных свойствах дефектов в этих кристаллах (например, аналогов F-центров в ШГК) и согласуется с хорошо известными свойствами F^+ и F-центров в оксидах ШЗМ (один или два электрона, соответственно, захваченные кислородной вакансией, т.е. аналоги F и F' -центров в ШГК). Во-первых, как F^+ , так и F-центр в оксидах имеют связанные основное и возбужденное состояния [1] в отличие от ШГК, где возбужденное состояние F' -центра оказывается в зоне проводимости. Из этого можно заключить, что электростатическое поле кристалла в области вакансии является более сильным, что позволяет вакансии удержать два электрона, даже если один из них возбужден. Во-вторых, по данным ЭПР и ДЭЯР [2] можно заключить, что волновая функция F^+ -центра в оксиде значительно более локализована в области вакансии, чем функция F-центра в ШГК с близкой постоянной решетки (например, кристаллы CaO и KF). В-третьих, в пользу чистой ионной модели говорит и то, что сдвиг g-фактора, вычисляемый по спектрам ЭПР, имеет разный знак для F-центра в оксидах и F-центра в ШГК (в первом случае он по-

ложителен, во втором - отрицателен). Теоретически это отличие удается объяснить только в том случае, если при расчете F^+ -центра учитывается конфигурация, связанная с переносом заряда, - дырка, делокализованная по анионам, ближайшим к F^+ -центру в окисле. Для ШГК аналогичная конфигурация соответствует дырке, размазанной вокруг F -центра, которая энергетически невыгодна и в энергию практически вклада не вносит.

Сам факт кристаллизации большинства окислов ШЗМ в структуре типа $NaCl$ можно также рассматривать как свидетельство в пользу ионной модели.

Вместе с тем иногда (см., напр., [3]) полностью отвергается возможность существования многозарядных отрицательных ионов в кристаллах, и модель Me^+O^- рассматривается как единственно правильная. В качестве основного аргумента при этом приводится факт отсутствия связанных состояний у двухзарядных ионов O^{2-} (при этом, впрочем, игнорируется то обстоятельство, что маделунговское поле кристалла стабилизирует состояния аниона).

Электронная структура совершенных кристаллов окислов щелочноземельных металлов

Для понимания схемы энергетических уровней кристалла MgO существенно иметь в виду следующее: экспериментальная оценка [4] дает для положения дна зоны проводимости относительно уровня вакуума значение -1 эВ; учитывая, что ширина запрещенной зоны равна $7,8$ эВ (см. [5]) можно заключить, что вершина валентной зоны в кристалле MgO отстоит от уровня вакуума примерно на 9 эВ. Для кристалла CaO имеет место более заметный разброс в экспериментальных оценках ширины запрещенной зоны: от $6,8$ эВ [6] до $9,8$ эВ [7], а данные по электронному средству приведены только в [6] и близки к результатам для MgO . Принимая для CaO электронное средство равным 1 эВ, получим, что вершина валентной зоны в CaO имеет энергию около -8 эВ (при отсчете от уровня вакуума).

Для ширины верхней валентной зоны в кристалле MgO в [8] получено значение 8,5 эВ (по рентгеноспектральным данным), но сами авторы считают эту величину несколько завышенной. Для CaO экспериментальные оценки приводят к ширине валентной зоны около 4,6 эВ [5], что заметно меньше, чем в MgO и обусловлено, по-видимому, как большим межатомным расстоянием, так и более высокой ионностью связи (потенциал ионизации валентного состояния у Ca меньше, чем у Mg).

Обратимся к имеющимся зонным расчетам. В отличие от ШТК для окислов ШЗМ на основе зонных расчетов не удастся однозначно установить даже симметрию состояний на границах зон: для кристалла CaO дно зоны проводимости получается в одном расчете [9] в точке Γ_1 , а в других - в точке X [10]; в случае MgO в большинстве расчетов симметрия состояний на границах совпадает с найденной для ШТК (Γ_1 - для дна зоны проводимости, Γ_{15} и L_2 - для потолка и дна валентной зоны); однако в неэмпирическом расчете [11] по методу Хартри - Фока дно зоны проводимости получается в точке X . Нет согласия и в количественных результатах различных зонных расчетов (табл. I). Вычисленная ширина валентной зоны в кристалле MgO попадает в интервал от 3 эВ (расчет [12] по методу Хартри - Фока с обменом по Слетеру) до 10,4 эВ (неэмпирический расчет в [11] по методу Хартри - Фока). Для кристалла CaO упомянутый диапазон тоже не меньше: от 1,1 эВ (по методу ШВ [13]) до 8,4 эВ (по методу ЛКАО [9]). Даже при использовании базиса ЛКАО за счет различий в выборе потенциала для ширины валентной зоны в CaO получаются существенно разные результаты: 2,0 эВ в [10] и 8,4 эВ в [9], ни один из которых не согласуется с экспериментальной оценкой 4,6 эВ.

Еще существеннее оказывается различие результатов расчетов ширины запрещенной зоны E_g : при расчете по методу ККР с обменом по Слетеру $E_g = 5,1$ эВ (без учета поляризации [14]), а в расчете [11] по методу Хартри - Фока $E_g = 18,3$ эВ (без учета поляризации) и $E_g = 8,9$ эВ (с учетом поляризации). Для кристалла CaO рассчитанная величина E_g составляет: 7,1 эВ по расчету методом сильной связи с при-

менением приближения псевдопотенциала для состояний зоны проводимости [9], 9,7 эВ - по расчету методом ШВ [13], 5,9 эВ - в неэмпирическом самосогласованном расчете по методу ЛКАО (с учетом поляризации, составляющей по оценкам [10] около 6 эВ).

Расчитывалось также распределение электронной плотности в окислах ЩЗМ. В табл. I приведены полученные в [15] на основе модели квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки и приближения Малликена - Рюденберга в матричных элементах гамильтониана заряды на атомах в кристаллах MgO и CaO, которые сравниваются с экспериментальными оценками, приводящими, к сожалению, к далеко неоднозначным результатам: от 1,01 [17] до 1,76 [18] для MgO и от 1,45 [17] до 1,62 [19] для CaO. Приведенные в табл. I заряды из [17] соответствуют по различным экспериментальным оценкам средним величинам. По-видимому, распределение электронной плотности в окислах не соответствует ни одной из "крайних" моделей - Me^+O^- или $Me^{2+}O^{2-}$. Так, на основе рентгеноспектраль-

Т а б л и ц а I

Основные характеристики кристаллов MgO и CaO

Кристалл	MgO	CaO
Межатомное расстояние (ат.ед.)	3,97	4,54
Ширина валентной зоны (эВ):		
эксперимент	8,5 [8]	4,6 [5]
зонные расчеты	3,0 [12]; 10,4 [11]	1,1 [13]; 8,4 [9]; 2,0 [10]
модель КРЭЯ [15]	3,2	1,5
Ширина запрещенной зоны (эВ):		
эксперимент	7,8 [5]	9,8 [7]; 6,8 [6]
зонные расчеты	5,1 [14]; 8,9 [11]	7,1 [9]; 9,7 [13]; 5,9 [10]
модель КРЭЯ [15]	18,0	10,8
Заряды на атомах:		
модель КРЭЯ [15]	1,74e	1,77e
по [17]	1,36e	1,40e

ного исследования [20] сделан вывод, что в окислах ШЗМ на кислороде локализовано 9 электронов, что соответствует однозарядному иону, но число электронов на катионе практически совпадает с таковым для дважды заряженного положительного иона. Десятый, валентный электрон, согласно [20], нельзя отнести ни к одному из атомов, так что соответствующая электронная плотность равномерно распределена внутри элементарной ячейки. К аналогичному выводу приходят авторы и других экспериментальных исследований. Так, в [8] получено практически полное совпадение энергий рентгеновского возбуждения иона магния в решетке и свободного двухзарядного иона Mg^{2+} . Этот экспериментальный факт нашел подтверждение в результатах расчета [21] электронной плотности в кристалле MgO по методу эмпирического псевдопотенциала: возмущение, вносимое плотностью отрицательного заряда, мало в области остова иона Mg^{2+} , которому соответствует сферически симметричное распределение заряда. Вместе с тем в сфере с радиусом, приблизительно равным ионному радиусу кислорода, полученный в [21] интегрированием электронной плотности заряд равен $6,9e$, т.е. согласуется с результатами эксперимента [20], а заряд $1,1e$ распределен относительно однородно по оставшемуся объему ячейки. Возможно, полученные в [21] заряды несколько изменятся, если уточнить расчет: учесть не одну, а несколько специальных точек зоны Бриллюэна, несколько иначе выбрать радиус сферы, по которой проводилось интегрирование. Однако, эти уточнения вряд ли изменят общий характер полученных в [21] результатов.

Форма отрицательных ионов в кубических кристаллах обсуждается в [22] в связи с отклонением для некоторых из них, в частности, для MgO , от соотношений Коши для модулей упругости. В [22] делается вывод о том, что причиной указанного отклонения является неприменимость к таким кристаллам модели сферически симметричных двухзарядных отрицательных ионов и наличие значительной компоненты электронной плотности, распределенной по ячейке.

Сравним с обсуждавшимися выше результатами полученные в [15] теоретические результаты. Прежде всего по формальным зарядам на атомах (см. табл. I) можно заключить, что они более близки к ионной модели (с двухзарядными ионами), хотя их абсолютные величины свидетельствуют о существенной роли ковалентности химической связи. Однако полученные на основе той или иной процедуры анализа заселенностей, применяемой в молекулярных расчетах, заряды на атомах всегда соответствуют предположению, что весь электронный заряд сосредоточен в определенном ядре, и поэтому не могут быть использованы для более детального описания распределения электронной плотности внутри ячейки. Значительно менее спорными являются заряды, полученные интегрированием электронной плотности, хотя и в этом случае остается неоднозначность, связанная с произволом в выборе самой области интегрирования. Положительные заряды на атомах, полученные на основе анализа заселенностей и интегрированием электронной плотности, тем не менее довольно близки, если при анализе заселенностей правильно учитывается вес диффузных вакантных атомных орбиталей. Таким образом, по выводу о зарядах катионов, полученному в [15], можно заключить, что он согласуется с выводом о том, что в кристаллах окислов ЩЗМ катион является двухзарядным.

На основе полученных в квазимолекулярной модели волновых функций нами были построены карты электронной плотности для кристаллов MgO и KCl (с целью сравнения). Оказалось, что для обоих случаев имеются области сферического распределения заряда катионов и анионов, однако внутри этих сфер для анионов Cl^- и O^{2-} попадает разная доля электронной плотности: 1ϵ для хлора и $1,6\epsilon$ для кислорода, т.е. ионность окисла несколько меньше. Этот вывод о существенно большей ковалентности связи в окислах, чем в ЩФК , сделан и в недавних расчетах кристаллов MgO и CaO методом локализованных орбиталей [16]. Этот расчет является достаточно точным, так как выполнен без использования каких-либо эмпирических параметров, и полученные в [16] данные для электронной плотности можно считать достаточно надежными.

F- и F⁺-центры в окислах щелочноземельных металлов

Рассмотренные выше данные относительно электронной структуры совершенных кристаллов существенны для понимания природы дефектов в них. Наиболее полно исследованы F- и F⁺-центры в окислах ШЗМ. Эти центры экспериментально изучались весьма подробно. В табл.2 приведены энергии в максимумах полос поглощения и излучения для этих центров. Оценки показывают, что ионы, окружающие вакансию, смещаются от положения равновесия примерно на 6% межатомного расстояния [24]. Что касается положения уровня F-центра в запрещенной зоне, то, поскольку щель в MgO составляет около 7,8 эВ и дно зоны проводимости лежит на 1 эВ ниже уровня вакуума, а возбужденное состояние F-центра отстоит от дна зоны проводимости примерно на 0,06 эВ, основной уровень F-центра должен иметь энергию около -6 эВ и находиться примерно на 3,7 эВ выше вершины валентной зоны.

Теоретическому изучению F- и F⁺-центров в окислах ШЗМ посвящен ряд работ. Стремясь передать различные характеристики центров (положение уровней дефекта, спектр поглощения и излучения, сдвиг g-фактора в спектре ЭПР F⁺-центра, константы сверхтонкого взаимодействия и т.д.), исследователи применяли всевозможные подходы. Наиболее характерными из них являются модель точечной решетки и приближение молекулярного кластера. В первом случае ионы кристалла заменяются точечными зарядами $\pm 2e$ в соответствующих узлах или поляризуемыми точечными диполями, а во втором - в кристалле выделяется квазимолекула, содержащая дефект и его ближайшее окружение.

Модель жесткой точечной решетки [25,26,27,28] приводит к удовлетворительному воспроизведению экспериментальных энергий возбуждения, но положение основного и возбужденного уровней оказывается неразумно глубоким, что полностью соответствует результатам [37] для щелочно-галогидных кристаллов. В [25] функция F⁺-центра строится из 3s,

Зр атомных орбиталей (АО) магния в двух сферах вокруг вакансии и 2р АО кислорода. Получено, что электрон F^+ -центра локализован на 80% в пределах первой сферы соседей, энергия основного уровня $-19,1$ эВ энергия возбужденного состояния $-14,4$ эВ, $\Delta E = 4,7$ эВ. Учет смещения шести соседних катионов (величина $e^2\sigma$ составляет 2% межатомного расстояния) и поляризации $12 O^{2-}$ (в приближении точечных диполей) поднимает уровни F^+ -центра примерно на 6 эВ, но по-прежнему основной уровень оказывается ниже вершины валентной зоны.

В [26] для исследования F -центра в MgO , CaO и BaO используется центрированная в вакантном узле водородоподобная функция с варьируемыми параметрами в поле жесткой точечной решетки. Вычисленное положение уровней дефекта оказывается слишком глубоким, энергия возбуждения ниже экспериментальной, но удается передать тенденцию ее изменения в ряду $MgO-CaO-BaO$, а энергия диссоциации F -центра в возбужденном состоянии, вычисленная в пренебрежении поляронными эффектами, согласуется с экспериментальной только по знаку.

Модель жесткой точечной решетки, включающая приближение Хартри - Фока - Слейтера для расчета функции электронов вакансии, была применена в [27] для изучения F -центра в MgO и CaO . Получен правильный порядок уровней F -центра, энергия возбуждения в пределах 20% согласуется с экспериментальной. Однако, несмотря на учет ионной поляризации ближайших соседей и корреляционных поправок для электронов F -центра, экспериментальное значение энергии излучения воспроизвести не удалось. Величина стокова сдвига получилась равной около $0,11$ эВ и $0,05$ эВ для MgO и CaO , соответственно, в то время как экспериментальные значения $-2,6$ и $0,6$ эВ. Вычисленная энергия уровней F -центра сильно занижена.

Существенное уточнение модели жесткой точечной решетки было сделано в [28] для расчета энергии оптических переходов F^+ -центра в ряде окислов. Учитывалась поляризация атомов двух ближайших сфер (катионы и анионы представлялись индуцированными диполями) и смещение ближайших сосе-

Т а б л и ц а 2

Энергии максимумов оптических полос поглощения
и излучения F- и F⁺-центров (в эВ)

Крис- талл	Поглощение		Излучение	
	F	F ⁺	F	F ⁺
MgO	5,0 [1,2]	4,95 [3]	2,4 [2]	3,13 [1,2]
CaO	3,1 [4]	3,7 [5,6]	2,05 (¹ T _{1u} → ¹ A _{1g}) [7]	3,3 [8]
SrO	2,5 [9]	3,1 [5]	2,01 (³ T _{1u} → ¹ A _{1g}) [7,8]	2,42 [10]
BaO	2,3 [II]	2,0 [5]	—	—

1. Chen Y., Kolopus J.L., Sibley W.A. Phys.Rev., 1969, vol. 186, p. 869.

2. Kappers L., Kroes R., Hensley E.B. Phys.Rev., 1970, vol. B1, p. 4151.

3. Henderson B., King R.D. Phil.Mag., 1966, vol. 13, p. 1149.

4. Ward W.C., Hensley E.B. Phys.Rev., 1968, vol. 175, p. 1230.

5. Bessent R.G., Hunter I.C. J.Phys.Chem.Solids, 1968, vol. 29, p. 1523.

6. Kemp J.C., Ziniker W.M., Glaze J.A., Cheng J.C. Phys.Rev., 1968, vol. 171, p. 1024.

7. Bates J.B., Wood R.F. Solid State Commun., 1975, vol. 17, p. 201.

8. Henderson B., Chen Y., Sibley W.A. Phys.Rev., 1972, vol. B6, p. 4060.

9. Johnson B.P., Hensley E.B. Phys.Rev., 1969, vol. 180, p. 931.

10. Evans B.D., Kemp J.C. Phys.Rev., 1970, vol. B2, p. 4179.

11. Rose B.H., Hensley E.B. Phys.Rev.Lett., 1972, vol. 29, p. 861.

дей (оно составляет около 5% при использовании потенциала Борна - Майера), и в базис включалась водородоподобная функция, центрированная на вакансии. Это позволило удовлетворительно описать энергетический спектр и волновую функцию дефекта и получить в хорошем согласии с экспериментальными постоянные сверхтонкой структуры. В [28] удалось также воспроизвести тенденцию к изменению энергии возбуждения в ряду кристаллов от MgO к BaO . Включение центрированной на вакансии функции приводит к различной зависимости основного и возбужденного состояний от релаксации и поляризации, что представляется естественным, так как искажение окружения по-разному сказывается на отличных по степени локализации s и p подобных функциях основного и возбужденного состояний.

В [29] при расчете F^+ -центра в MgO детально учитывается электронная структура ионов окружения. Исходя из функций свободных ионов получены псевдопотенциалы для ионов в кристалле, суперпозиция которых представлена в виде комбинации кубических гармоник. Эффекты кристаллического поля для первых несферических членов вычислены по теории возмущений первого порядка по волновым функциям и третьего порядка по энергиям. Учитывается смещение (около 5% межатомного расстояния) ближайших катионов. Обсуждается влияние учета неточности по методу псевдопотенциала и обменных членов (в приближении Слейтера) на локализацию волновой функции F^+ -центра. Для изотропной и анизотропной постоянной сверхтонкого взаимодействия атомов первой сферы получено хорошее согласие с данными эксперимента. В то же время спин-орбитальное расщепление для возбужденного состояния воспроизводится неудовлетворительно.

Наиболее последовательная теория F -центров в MgO , CaO и SrO развита в [30]. Учитывается явно (в приближении Хартри - Фока) электронная структура ионов первой сферы с включением неортогональности их орбиталей, кулоновское и обменное взаимодействие между ионами. Остальной кристалл описывается в приближении эффективной массы, причем выде-

ляются две области: в одной учитывается электронная и ионная поляризация, в другой ионы представляются точечными диполями и их взаимодействие аппроксимируется линейной комбинацией потенциалов Борна - Майера и Ван дер Ваальса. Электроны вакансии описываются пробной двухэлектронной волновой функцией. Поляризационные эффекты существенно влияют на волновую функцию F-центра, и детальный учет их позволил авторам [1,30] рассчитать для кристаллов CaO и SrO спектр излучения и стоксов сдвиг в хорошем согласии с экспериментальными. Для кристалла MgO достигнутое согласие оказывается хуже, что, по-видимому, связано с относительно малыми размерами ионов Mg^{2+} и, следовательно, большей ролью эффектов поляризации электронных оболочек ионов O^{2-} . По результатам интегрирования электронной плотности можно установить сильную локализацию электронного заряда в основном состоянии F-центра и существенную делокализацию в возбужденном состоянии (в пределах сферы вторых соседей получается заряд $2e$ в состоянии ${}^1A_{1g}$ и примерно $1e$ в состоянии ${}^1T_{1u}$).

Кластерная модель использовалась в [31] для изучения F- и F^+ -центров в кристаллах MgO и CaO. Анионная вакансия окружалась тремя сферами соседей, электронная структура которых учитывалась в приближении Малликена - Руденберга, остальной кристалл описывается в приближении точечных зарядов, величина которых бралась из такого же расчета фрагмента совершенного кристалла. В расчете учитывалось смещение шести ближайших катионов, взятое из экспериментальной работы [24].³ Вычисленные энергии возбуждения для F- и F^+ -центров в обоих кристаллах хорошо согласуются с экспериментальными, однако положение уровней оказывается завышенным и возбужденные состояния лежат в зоне проводимости. Искажение электронной плотности на ионах третьей сферы по сравнению с искажением совершенного кристалла показывает, что кластер из трех сфер ионов вокруг вакансии недостаточен для надежного моделирования поведения волновой функции вакансии.

Для объяснения положительного сдвига g -фактора в спектре ЭПР F^+ -центра в [32] предложена специфическая для двухвалентных соединений теория, объясняющая этот аномальный сдвиг комбинацией двух конфигураций: а) F^+ -центр в модели де-Бура и б) два электрона на вакансии и дырка на ближайшем анионе. Знаки сдвигов g -факторов для этих конфигураций разные и их смещение может привести к требуемому вкладу в сдвиг g -фактора.

Отметим работу [33], в которой приводятся соотношения, подобные закону Мольво - Айви для окислов ШЗМ, корунда, шпинелей, гранатов. Энергия фотона в пике поглощения в области ближнего ультрафиолета или в видимой области, связываемая с образованием центров, подобных F -центру в ШТК, связана с межатомным расстоянием одним из двух соотношений:

$$\Delta E = 42,6a^{-2,2} \quad \text{или} \quad \Delta E = 44,4a^{-2} - 3,5a^{-1}.$$

Применимость таких простых соотношений можно объяснить наличием плотной упаковки сравнительно больших ионов O^{2-} и хорошей локализацией электронов F -центра. Этим объяснением подтверждается, в частности, и то обстоятельство, что для кристалла BaO соотношение выполняется хуже, большие катионы Ba^{2+} вносят существенный вклад в электронную структуру F -центра.

Следует упомянуть появившиеся с последние годы работы по теоретическому изучению дефектов на поверхности кристаллов [34,35,36]. Как и при исследовании объемных дефектов, авторы используют разнообразные модели: кластерную [34], метод Мотта - Литтлтона [35], потенциал жесткой точечной решетки, поляризующейся жесткой точечной решетки, модельный потенциал [36]. Делаются попытки учесть релаксацию поверхности [35,36] и исследовать влияние детального учета электронной структуры окружения [34]. В [34] используются центрированные на вакансии $1s$, $2s$ и $2p$ -функции, параметры которых подгоняются по свойствам F -центра в объеме. Вычисляется энергия оптического возбуждения, положение уровней [34,36], энергия образования и миграции собственных дефектов на по-

верхности [35], константы сверхтонкого взаимодействия [36]. К сожалению, оценить достоверность предложенных моделей трудно, так как нет надежной экспериментальной оценки для спектра поглощения и других характеристик F-центра на поверхности.

Подведем некоторые итоги.

Все перечисленные выше работы используют представление о локальности состояний F-центра и более или менее явно обращаются к представлению молекулы в кристалле. Это вполне естественный путь, но, к сожалению, приходится постоянно искать компромисс между желаемой точностью расчета и допустимым размером молекулы, рассматриваемой явно.

Для удовлетворительного воспроизведения энергии поглощения F-центра достаточно воспользоваться приближением жесткой точечной решетки и взять подходящую центрированную на вакансии пробную функцию или явно учесть электронную структуру ближайших ионов (I-3 сферы), включив в базис полярирующие функции (3s и 3p-состояния магния). Включение центрированной на вакансии пробной функции позволяет удовлетворительно передать (в случае F⁺-центра) электронную плотность на ядрах ближайших катионов, в то время как использование только атомных базисных функций окружающих ионов для построения функций F-центра (как показывает наш опыт) оказывается неудачным. Очевидно, дополнение обычного базиса полярирующими и центрированными на вакансии функциями необходимо для адекватного моделирования диффузных состояний зоны проводимости, от которых отщепляются состояния F-центра.

Относительно надежное описание спектра излучения F-центра требует уже не только явного учета хотя бы ближайших соседей, их поляризации и смещения относительно положения равновесия, но учета поляризации всего кристалла.

Наибольшая сложность возникает с определением положения урзней дефекта относительно зон совершенного кристалла. В единственной работе [1] из перечисленных эта величина получена в прекрасном согласии с экспериментальной,

расчет явно учитывает ближайшую сферу ионов, поляризацию всего кристалла, корреляции электронов F-центра (т.е. выход за рамки метода Хартри - Фока), смещение соседних ионов, но самое главное - подгонку (по эмиссионному спектру) некоторых параметров.

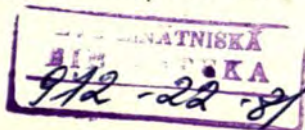
В отличие от F-центра в ШПК использование континуальной модели в случае F-центра в окислах оказывается гораздо менее эффективным, что объясняется существенным отличием характера химической связи в окислах (заметный вклад ковалентности, большая делокализация электронной плотности, большая поляризуемость анионов) и, как следствие, необходимость явного учета функций аниона, перераспределения электронной плотности, неортогональности волновых функций.

Некоторый опыт подсказывает, что в рамках полуэмпирического расчета включение волновой функции, центрированной на вакансии, может дать разумное положение уровней дефекта в зоне и значение электронной плотности на ядрах окружения. Можно предложить такой путь: в модели, скажем, жесткой точечной решетки (без каких-либо приближений в гамильтониане) получают волновую функцию для электрона F-центра и затем используют ее в полуэмпирическом расчете, включив в рассматриваемую квазимолекулу достаточно большое число атомов окружения.

Дырочные центры в окислах щелочноземельных металлов.

Дырочные центры в окислах ШЗМ исследованы теоретически значительно меньше, чем F-центр. До настоящего времени отсутствует единство мнений даже относительно моделей дырочных центров в окислах.

Стоунхэм и сотрудники [38,39] применили молекулярную модель для изучения V-центра (катионная вакансия, захватившая 2 дырки), V⁻-центра (катионная вакансия и одна дырка), [Na]⁰-центра (V⁻-центр с Na⁺ в катионной вакансии),



V_{Al} -центра (Al^{3+} вместо ближайшего по оси Mg^{2+} напротив O^- в V^- -центре: $[Al^{3+} - O^{2-} - V_{Mg}^{2-} - O^- - Mg^{2+}]$), вычислив при этом расщепление синглетного состояния в V^- -центре [38] и энергию связи дырки, дипольный момент, энергию возбуждения [39].

В [39] обсуждается модель V^- -центра, предложенная в [40] (расщепление 2р-уровней соседнего с вакансией иона O^- в поле кристалла) и в [41] (оптические переходы, рассматриваемые как поляронные переходы, т.е. возмущение шести соседних к вакансии ионов кислорода при захвате одним из них мигрирующей по ним дырки).

Предварительная оценка показывает, что выигрыш в энергии при локализации дырки на одном ионе кислорода в случае V^- -центра представляет 2,33 эВ и превосходит выигрыш в кинетической энергии при делокализации дырки по шести ионам (~ 1 эВ), т. е. дырке выгодно быть локализованной на одном ионе кислорода.

При детальном расчете учитываются изменение волновых функций кислорода в кристаллическом поле и смещение решетки вокруг дефекта (что особенно важно в случае заряженных дефектов), а также электронная поляризация и дальнедействующие члены смещения ионов при вычислении поля в области иона O^- . Энергии переходов рассчитываются не по теореме Купманса, а как разности полных энергий возбужденного и основного состояний. Получено, что модель [41], предполагающая поляронные переходы по шести ионам кислорода, лучше воспроизводит экспериментальный дипольный момент. Энергии оптических переходов, полученные в этой модели для центров $V, V^-, [Na]^0, V_{Al}$ (2,16; 2,15; 1,51; 2,54 эВ, соответственно), хорошо согласуются с экспериментальными (2,3; 2,3; 1,58; 2,32 эВ), что говорит о реалистичности самой модели.

Таким образом, наилучшее согласие с экспериментом получается для вычисленных энергий переходов для $[Na]^0$ и V_{Al} -центров. Это объясняется, по-видимому, тем, что локальные свойства центра обусловлены в большой степени состояниями примесного атома, который можно описать достаточно точно.

Собственные дефекты, представляя собой искаженные состояния совершенного кристалла, плохо передаются в континуальных моделях и создают трудности при использовании молекулярных подходов.

В работе [42] исследуется в рамках кластерной модели распределение заряда дырочных центров ($V, V^-, [Li]^0, [Na]^0$) и примесных атомов азота и алюминия в MgO . Используя подход, аналогичный [31], авторы получают данные о перераспределении электронной плотности в кристалле с центрами, позволяющие оценить степень локализации возмущения решетки дефектом. Избыточный электрон примесного азота хорошо локализован (заряд на атоме азота $-2,7e$), дырочные центры обнаруживают локализацию дырки только в пределах первой сферы анионов. Включение в расчет экспериментально оцененного смещения одного иона кислорода ($0,8$ ат.ед.) в V^- -центре приводит к локализации 80% заряда дырки на этом ионе. Подобные расчеты, несмотря на их приближенный характер, могут быть полезны для проверки моделей центров, используемых при интерпретации экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson T.M., Wood R.F. Electronic Structure of the F-Center in the Alkaline Earth Oxides. - J.Phys., 1976, Colloque C 7, Suppl. au N 12, vol.37, p.C7-190-C7-196.
2. Halliburton L.E., Cowan D.L., Holroyd L.V. Structure of the F^+ Center in Magnesium Oxide. - Phys.Rev., 1975, vol.B12, N 8, p.3408-3419.
3. Левин А.А., Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. Проблема одноатомных многозарядных ионов и характер химической связи в неорганических кристаллах. - Успехи химии, 1969, т.38, с.193-221.
4. Stevenson J.R., Hensley E.B. Photoelectric Emission from MgO . - Bull.Amer.Phys.Soc., II, 1958, vol.3, N 1, p.46.

5. Whited R.C., Flaten C.J., Walker W.C. Exciton Thermo-reflectance of MgO and CaO. - Solid State Commun., 1973, vol.13, N 11, p.1903-1905.

6. Janin J., Cotton L. Photoconductibilité de l'oxyde de calcium. - Compt.Rend., 1958, vol.246, N 10, p.1536-1538.

7. Vechten J.van. Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. II. Ionization Potentials and Interband Transition Energies. - Phys.Rev., 1969, vol. 187, N 3, p.1007-1020.

8. Фомичев В.А., Зимкина Т.М., Жукова И.И. Исследование энергетической структуры MgO методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. - Физ.твёрд.тела, 1968, т.10, с.3073-3081.

9. Kude N., Jouanin C., Gout C. Electronic Band Structure of Magnesium and Calcium Oxides. - Phys.Rev., 1977, vol.B15, N 4, p.2399-2405.

10. Seth U., Chaney R. Energy-Band Structure of Calcium Oxide Crystals by the Method of Tight Binding. - Phys. Rev., 1975, vol.B12, N 12, p.5923-5930.

11. Pantelides S.T., Mickish D.T., Kunz A.B. Electronic Structure and Properties of Magnesium Oxide. - Phys.Rev., 1974, vol.B10, N 12, p.5203-5212.

12. Walsh P.F., Ellis D.E. One-Electron Interpretation of Optical Absorption and Soft-X-Ray Data in MgO. - Phys. Rev., 1973, vol.B8, N 12, p.5920-5933.

13. Mattheiss L.F. Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. I. Energy-Band Results. - Phys. Rev. 1972, vol.B5, N 2, p.290-306.

14. Yamashita J., Asano S. Electronic State of Doubly Charged Oxygen Negative Ion in MgO. - J.Phys.Soc.Japan, 1970, vol.28, N 5, p.1143-1150.

15. Ермошкин А.Н. Молекулярные модели в теории электронной структуры ионных кристаллов. Автореф.дис.на соиск.ученой степени канд.хим.наук. Л., 1976. 17 с.

16. Антонова И.М. Электронная структура ионных кристаллов типа MgO. Автореф.дис. на соиск.ученой степени канд. физ.-мат.наук. Л., 1980. 13 с.

17. Бацанов С.С. Система электроотрицательностей и эффективные заряды атомов для кристаллических соединений. - Ж.неорг.химии, 1975, т.20, с. 2595-2600.

18. Бартенев Г.М., Варисов А.З., Гольданский В.И., Прокопьев Е.П., Цыганов А.Д. Определение эффективных зарядов атомов в средах ионного типа позитронным методом. - Успехи химии, 1972, т.41, с.585-599.

19. Szigetti B. Polarizability and Dielectric Constant of Ionic Crystals. - Trans.Parad.Soc., 1949, vol.45, N 2, p.155-166.

20. Gutbier H. Über den Zusammenhang zwischen effektiver Atomladung und Bildungswärme einer Verbindungen. - Z.Naturforsch., 1964, Bd.19a, N 10, S.1154-1159.

21. Vidal-Valet G., Vidal J., Kurki-Suonio K. X-Ray Study of the Atomic Charge Densities in MgO, CaO, SrO and BaO.-Report Series in Physics. University of Helsinki, 1975, N 107, p.1-26.

22. Зароченцев Е.В., Файн Е.Я. Распределение электронной плотности в MgO. - Физ.твёрд.тела, 1975, т.17, с.2058-2064.

23. Павинский П.П., Зимкина Т.М., Фомичев В.А. О форме отрицательных ионов в некоторых ионных кристаллах. - Вестник ЛГУ, 1976, № 10, с.27-32.

24. Halliburton L.E., Cowan D.L., Holroyd L.V. Lattice Distortion around the F⁺ Center in MgO. - Solid State Commun., 1973, vol.12, N 5, p.393-396.

25. Kemp J.C., Neeley V.I. Wave Functions for F-Centers in MgO. - Phys.Rev., 1963, vol.132, N 1, p.215-222.

26. Фрезинский Б.Я. Теоретическое рассмотрение F⁺-центров окраски в кристаллах окислов двухвалентных металлов. - Вестник ЛГУ, 1966, № 10, с.66-70.

27. Bennett H.S. Two-Electron F⁺ Centres in the Alkali-Earth Oxides and in the Alkali Halides. - Phys.Rev., 1970, vol.51, N 4, p.1702-1711.

28. To K., Henderson B. Transition Energies of F⁺ Centres in MgO, CaO, SrO, BaO. - J.Phys.C, 1971, vol.4, N 10, p.L216-L219.

29. Taylor L.H., Friauf R.J. Crystal Field Effects on F Center Wave Functions in KCl, CsF and MgO. - Int.Sym on Color Centers in Alkali Halides. Roma, 1968, p.15.

30. Wood R.F., Wilson T.M. Electronic Structure of the F-Center in CaO and MgO. - Solid State Commun., 1975, vol.16, p.545-548.

31. Ermoshkin A.N., Evarestov R.A., Kotomin E.A. Molecular Cluster Approach to Magnesium and Calcium Oxide Crystals. II. F^+ and F Centres. - Phys.status solidi, b, 1976, vol.73, N 1, p.81-87.
32. Bartram R., Swenberg J., La S. Theory of F-Center g-Values in Divalent Compounds. - Phys.Rev., 1967, vol.162, N 3, p.759-768.
33. Bunch J.M. Mollwo-Ivey Relation between Peak Color-Center Absorption Energy and average Oxygen Ion Spacing in Several Oxides of Group-II and -III Metals. - Phys.Rev., 1977, vol.B16, N 2, p.724-725.
34. Sharma R.R., Stoneham A.M. Theory of the F^+ Surface Centre in MgO. - J.Chem.Soc.Faraday Trans. II, ^S 1976, vol.72, N 5, p.913-919.
35. Mackrodt W.C., Stewart R.F. Defect Properties of Ionic Solids: I. Point Defects at the Surfaces of Face-Centered Cubic Crystals. - J.Phys.C, 1977, vol.10, N 8, p.1431-1446.
36. Kassim H.A., Matthew J.A.D., Green B. Electronic Structure of the Surface F Centre in Ionic Crystals. - Surface Sci., 1978, vol.74, N 1, p.109-124.
37. Gourary B.S., Adrian F.J. Approximate Wave Functions for the F Center, and their Application to the Electron Spin Resonance Problem. - Phys.Rev., 1957, vol.105, N 4, p.1180-1192.
38. Stoneham A.M., Pathak A.P., Bartram R.H. The Ground State of Two-Hole Centres in Oxides. - J.Phys.C, 1976, vol.9, N 1, p.73-80.
39. Norgett M.J., Stoneham A.M., Pathak A.P. Electronic Structure of the V^+ Centre in MgO. - J.Phys.C, 1977, vol.10, N 4, p.555-565.
40. Bartram R.H., Swenberg C.E., Fournier J.T. Theory of Trapped-Hole Centers in Aluminium Oxide. - Phys.Rev., 1965, vol.139, p.A941-A952.
41. Schirmer O.F., Koidl P., Reik H.G. Bound Small Polaron Optical Absorption in V^+ Type Centres in MgO. - Phys.status solidi, b, 1974, vol.62, N 2, p.385-391.
42. Evarestov R.A., Ermoshkin A.N., Kotomin E.A. Molecular Cluster Approach to Magnesium and Calcium Oxide Crystals. III. Charge Distribution Analysis of some Hole Centres. - Phys.status solidi, b, 1976, vol.74, N 2, p.483-486.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ

В.А.Лобач, Б.В.Шульгин, А.В.Кружалов, М.В.Василенко,
А.Б.Соболев, Н.М.Осипова, А.Р.Горощеня, В.П.Палванов

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

Обобщены результаты моделирования электронного энергетического строения бериллийсодержащих кристаллов: BeO , Be_2SiO_4 , Al_2BeO_4 и $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Расчеты проведены в рамках кластерной модели полуэмпирическим методом рассеянных волн и методом полного пренебрежения дифференциальными перекрытиями. Выявлены особенности формирования одноэлектронной схемы молекулярных орбиталей. Установлен порядок формирования вакантных молекулярных орбиталей, позволяющих прогнозировать вид электронных спектров отражения в высокоэнергетической области. Определены основные направления дальнейших исследований.

В в е д е н и е

Потребности современной науки и техники постоянно стимулируют поиск, создание и совершенствование новых оптических материалов, обладающих повышенными физико-химическими свойствами. К числу таких материалов относятся бериллийсодержащие кристаллы: бромеллит BeO , хризоберилл Al_2BeO_4 , фенакит Be_2SiO_4 и берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$, нашедшие применение в твердотельной дозиметрии [1], сцинтилляционной [2] и лазерной технике [3,4]. Для них известны многие спектроскопические характеристики примесных центров, изученные методами оптической и ЭПР-спектроскопии, а также ряд характеристик собственных электронных возбуждений (библиография будет приведена ниже при рассмотрении каждого из вышеперечисленных соединений). Однако до настоящего

времени систематического анализа электронного строения и его связи со структурно-химическими характеристиками бериллийсодержащих кристаллофосфоров не проводилось. В настоящем сообщении такой анализ проведен в рамках полуэмпирического метода рассеянных волн X_{α} -РВ (для BeO) и метода молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) самосогласованного поля (ССП) в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП/СВ) с использованием оригинального и известного экспериментального материала.

В последние годы полуэмпирические методы квантовой химии, первоначально развивавшиеся для изучения электронной структуры молекул, начали применяться и не без успеха к твердым телам. При этом твердое тело моделируется фрагментом, состоящим из небольшого числа атомов, т. е. кластером. Использование кластерных моделей позволяет объяснить свойства кристаллов, которые определяются типом химической связи и порядком расположения атомов [5,6].

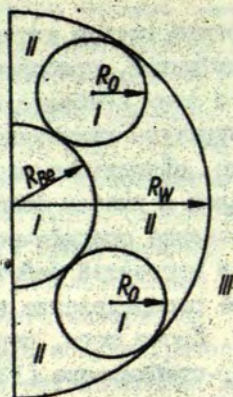
Моделирование электронного строения BeO

К настоящему времени проведен ряд расчетов электронной структуры идеального кристалла оксида бериллия как в рамках зонной модели [7], так и в кластерном приближении [8,9]. В работе [10] электронное строение BeO анализировалось в рамках модели КРЭЯ. Общим моментом работ [7-10] является построение волновой функции кристалла в виде ЛКАО, а для самосогласования [10] использовалась процедура Хартри - Фока. Несмотря на определенные преимущества такого подхода (простота, наглядность, наличие стандартных программ для ЭЦВМ и т.д.), у него имеются и существенные недостатки. Во-первых, приближение ЛКАО в ряде случаев дает неверное распределение электронной плотности в кристалле ("отрицательные" заселенности атомов [11]). Во-вторых, схема Хартри - Фока автоматически исключает учет межэлек-

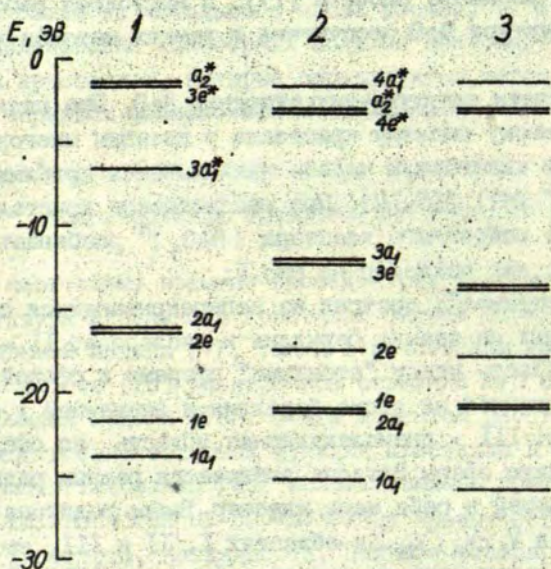
тронных корреляций, пренебрежение которыми в кристаллах, состоящих из легких элементов, приводит к весьма большим ошибкам [12]. В связи с этим наиболее перспективными для анализа электронной структуры кристаллов типа BeO являются, по-видимому, методы, основанные на теории рассеяния электронов на потенциалах с учетом обмена по Слетеру [13]. Так, например, использование специфических граничных условий в рассматриваемом в настоящей работе методе X_α -РВ [13-16] дает правильное распределение электронной плотности в кристалле [17,18]. Кроме того, переход к локальному обменному потенциалу X_α -приближение [13], по-видимому, позволяет неявно учесть корреляционные эффекты [14], а также получить хорошее согласие с экспериментом даже в несамосогласованном варианте расчета [17]. В настоящей работе электронная структура BeO рассчитана в рамках методов X_α -РВ и ПДП/СВ.

X_α -расчеты электронного строения BeO . При подходе к одноэлектронному спектру кристалла с позиции многократного рассеяния на кластерную модель накладывается приближение "muffin-tin" (МТ) [15-19]. При рассмотрении кристалла BeO пространство выбранного кластера $[\text{BeO}_4]^{6-}$ разбивается на три области, как показано на рис.1:

I - "атомная", состоит из неперекрывающихся сфер, центрированных на атомах бериллия и кислорода; II - "межатомная", область между "атомными" сферами и сферой Ватсона, центрированной на атоме бериллия и вмещающей в себя весь кластер; III - внемолекулярная, область за сферой Ватсона. Радиус сферы Ватсона выбирается равным радиусу сферы, вмещающей в себя весь кластер. Выбор радиусов МТ-сфер и потенциалов V_I, V_{II}, V_{III} (в областях I, II и III, соответственно) проведен нами по методике Джонсона [17]. Результаты расчета в значительной мере зависят от выбора значения V_{II} . В [15,17] утверждается, что при "правильно" выбранном значении V_{II} даже несамосогласованный X_α -расчет может дать хорошее согласие с экспериментом. В нашем случае критерием "правильности" расчета служило согласие с экспериментальными данными по эмиссионной спектроскопии химического анализа (ЭСХА).



Р и с. 1. Разбиение пространства кластера $[BeO_4]^{6-}$.



Р и с. 2. Диаграммы энергетических уровней BeO (варианты расчета в соответствии с табл. I).

Энергии одноэлектронных энергетических уровней кластера $[\text{BeO}_4]^{6-}$ для трех вариантов расчетов с различными значениями V_{11} и радиусов МТ-сфер приведены на рис.2 и в табл.1. Данные по структуре энергетических зон для 3-го варианта расчета наилучшим образом согласуются с экспериментом (оптические спектры [20], ЭСХА [21,22]). Ниже обсуждаются результаты этого варианта расчета.

Т а б л и ц а 1

Параметры электронной структуры оксида бериллия, рассчитанные методом X_α -РВ

Параметры расчета	Варианты расчетов					
	1		2		3	
$V_{11}, \text{эВ}$	0		-6,77		-6,77	
$R_{\text{MT,Be}}, \text{а.е.г.}$	1,53		1,53		1,59	
$R_{\text{MT,O}}, \text{а.е.г.}$	1,59		1,59		1,53	
Энергия уровней, эВ	a_2^{**}	-1,7907	$4a_1^{**}$	-1,8422	$4a_1^{**}$	-1,5580
	$3e^{**}$	-1,7934	a_2^{**}	-3,3199	a_2^{**}	-3,0408
	$3a_1^{**}$	-6,3996	$4e^{**}$	-3,3315	$4e^{**}$	-3,0511
	$2a_1^{**}$	-16,8105	$3a_1^{**}$	-11,9499	$3a_1^{**}$	-13,3387
	$2e^{**}$	-16,8105	$3e^{**}$	-11,9505	$3e^{**}$	-13,3399
	$1e^{**}$	-22,9324	$2e^{**}$	-17,9305	$2e^{**}$	-18,3789
	$1a_1^{**}$	-25,6055	$1e^{**}$	-21,0732	$1e^{**}$	-20,7368
			$2a_1^{**}$	-21,0735	$2a_1^{**}$	-20,7370
			$1a_1^{**}$	-25,7976	$1a_1^{**}$	-26,1768
$E_g, \text{эВ}$	10,44		8,62		10,29	
$\Delta E_v, \text{эВ}$	8,795		13,84		12,84	

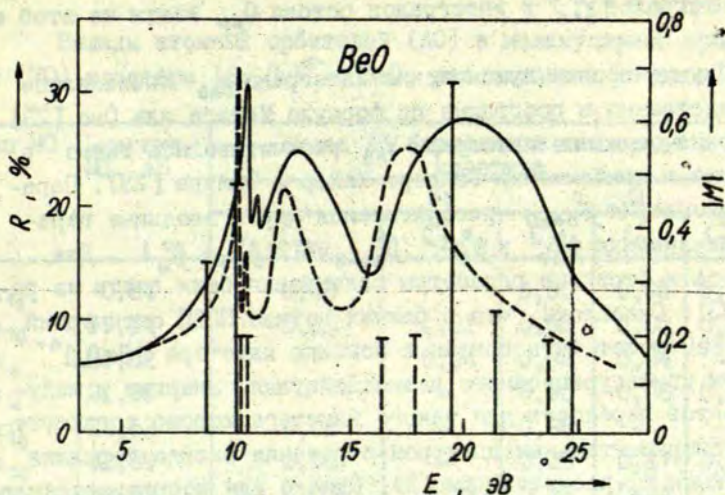
Анализ рассчитанных одноэлектронных энергетических диаграмм МО-кластера $[\text{BeO}_4]^{6-}$ в кристалле BeO показывает, что полученные МО в интервале энергий от 0 до 30 эВ разде-

ляются на три группы. Первая группа MO $4a_1^*$, a_2^* , $4e^*$, которую мы связываем с возбужденными состояниями кластера $[BeO_4]^{6-}$, располагается в энергетическом диапазоне от -1,5 до -3,5 эВ.

Далее после энергетического зазора ($\sim 10,3$ эВ) следует вторая группа MO: $3a_1$ и $3e$. Рассмотрение рентгеновских электронных спектров эмиссии и поглощения [21,22] показывает, что началу заполнения валентной полосы в BeO соответствует энергия ~ 10 эВ. Поэтому орбитали $3a_1$, $3e$, $2e$ и т.д., по-видимому, можно однозначно связать с заполненными в основном состоянии MO рассматриваемого кластера. Расчетные энергии MO $3a_1$ и $3e$ имеют значения -13,339 и -13,340 эВ.

К третьей группе относятся MO $2e$ (-18 эВ, и $2e_1$ и $1e$ (-21 эВ), $1a_1$ (-26 эВ). Анализ состава полученных MO показал, что подавляющий вклад ($\sim 95\%$) в орбитали $3a_1$ вносят функции с $l = 1$ от кислородных "атомных" сфер. Отсюда следует, что если энергию первой заполненной MO $3a_1$ приписать потолку валентной зоны в BeO, то можно предположить, что потолок валентной зоны в оксиде бериллия формируется из $2p$ -состояний кислородной подрешетки. Кроме того, из анализа состава следует, что орбиталь $4e^*$ локализована главным образом на бериллии, а a_2^* - на кислороде. При этом в MO $4e^*$ дают вклад состояния Be с $l = 0$ ($\sim 60\%$), $l = 1$ ($\sim 20\%$), а также состояния кислорода p -типа, что согласуется с данными [10].

Разности одноэлектронных энергий заполненных и вакантных MO (переходы $3a_1 \rightarrow 4e^*$, a_2^*) приблизительно согласуются с положениями длинноволновых полос в спектре мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 BeO, которые Роесслер и др. [20] приписывали экситонам (рис.3). Полосы при ~ 14 и $17,5$ эВ в спектре ϵ_2 также могут быть описаны качественно с помощью рассчитанных диаграмм MO кластера $[BeO_4]^{6-}$ как переходы из "глубоких" валентных состояний $2e$ и $1e$ на первую возбужденную орбиталь $4e^*$. Действительно, разности одноэлектронных энергий $2e \rightarrow 4e^*$ и $1e \rightarrow 4e^*$ равны 15,33 и 17,68 эВ, соответственно.



Р и с. 3. Экспериментальный спектр отражения BeO (сплошная линия), спектр ϵ_2 (пунктирная линия) по [20] в сравнении с расчетными схемами энергетических уровней (пунктирные отрезки - энергии переходов, χ_α -PB-расчет $[\text{BeO}_4]^{6-}$ -кластера; сплошные отрезки - энергии и модули моментов переходов, ПЦДП/СВ-расчет $[\text{Be}_2\text{O}_7]^{10-}$ -кластера.

Полученные результаты позволяют разумно интерпретировать основные черты электронного спектра BeO в оптическом диапазоне.

ПЦДП-расчеты электронного строения BeO. Ряд характеристик электронной структуры BeO был определен также в рамках МО ЛКАО ПЦДП/СВ-метода [23]. Для расчета электронных спектров и электронной структуры необходимо знание следующих параметров: одноцентровых интегралов $U_{\mu\mu}$ и χ_{AA} , двухцентровых интегралов V_{AB} и χ_{AB} и параметров связывания β_{Me} . Использована известная программа [23] с учетом конфигурационного взаимодействия. Значения одноцентровых кулонов-

ских интегралов χ_{AA} и интегралов остова $U_{\mu\mu}$ взяты из этой же работы.

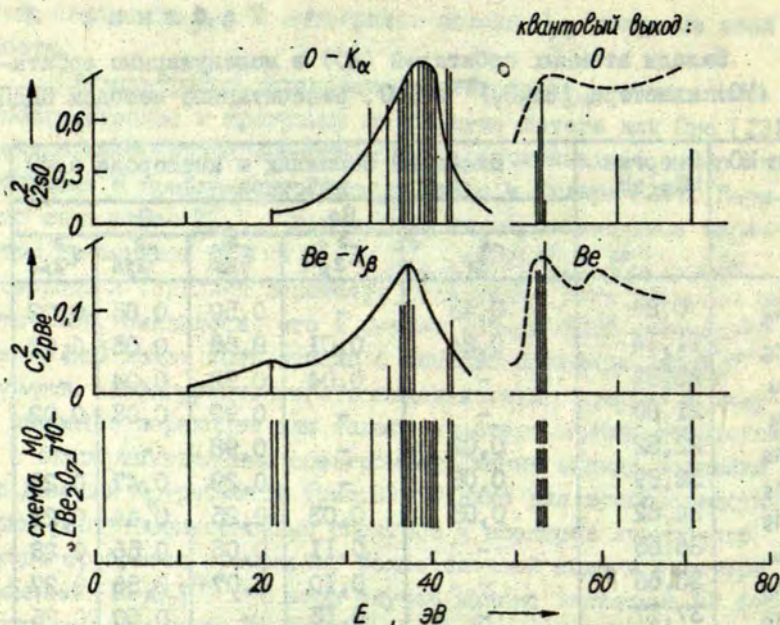
Двухцентровые кулоновские интегралы χ_{AB} вычислялись непосредственно в программе по формуле Матага или Оно [23]. Электронно-основные интегралы V_{AB} рассчитывались также в программе в приближении Гепперт-Майер и Скляра [23]. Параметр связывания $\beta_{\text{Be-O}}^0$ рассчитывался через вводимые параметры связывания β_{Be}^0 и β_{O}^0 : $\beta_{\text{Be-O}}^0 = 1/2(\beta_{\text{Be}}^0 + \beta_{\text{O}}^0)$. Для кислорода и бериллия параметры связывания были взяты из работы [23]. Оказалось, что в рамках метода ППДП оптический спектр BeO может быть описан с помощью кластера $[\text{BeO}_4]^{6-}$ с учётом конфигурационного взаимодействия. Энергии и модули моментов переходов для такого кластера хорошо согласуются с экспериментальным спектром отражения оксида бериллия и с данными χ_{α} -расчетов (рис.3). Однако для воспроизведения формы рентгеноэмиссионных спектров и спектров квантового выхода требуется применение более сложной модели кластера, а именно $[\text{Be}_2\text{O}_7]^{10-}$. В этом случае нижние вакантные МО формируются в основном из 2р атомных орбиталей бериллия (табл. 2), что вполне согласуется с данными по рентгеноэмиссионным спектрам (рис.4) [21,22], с расчетами, выполненными ранее в рамках метода ППВ [7], а также с оптическими данными [20].

Поскольку программа метода χ_{α} -РВ разработана нами для относительно простых кластеров, дальнейшие расчеты сложных кластеров $[\text{SiBeO}_7]^{8-}$, $[\text{AlBeO}_9]^{13-}$ и $[\text{AlSiBeO}_{12}]^{15-}$, моделирующих структуру фенакита Be_2SiO_4 , хризоберилла Al_2BeO_4 и берилла $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ были нами выполнены в рамках метода МО ЛКАО ППДП.

Т а б л и ц а 2

Вклады атомных орбиталей (АО) в молекулярные орбитали (МО) кластера $[\text{Be}_2\text{O}_7]^{10-}$ в BeO , рассчитанные методом ПДП

Тип МО	Энергия МО, эВ	Вклад АО бериллия и кислорода в МО кластера				
		Be		O		
		C_{2s}^2	C_{2p}^2	C_{2s}^2	$C_{2p\pi}^2$	$C_{2p\sigma}^2$
1a _{1g}	0,84	0,43	-	0,50	0,05	0,02
2a _{1g}	11,14	0,24	0,01	0,68	0,05	0,02
1e _u	20,82	-	0,04	0,92	0,04	-
2e _u	21,30	-	-	0,90	0,08	0,02
3a _{1g}	22,52	0,02	-	0,98	-	-
4a _{1g}	32,89	0,08	-	0,29	0,47	0,23
5a _{1g}	34,62	0,05	0,03	0,25	0,44	0,23
3e _u	36,55	-	0,11	0,05	0,56	0,28
5a _{1g}	36,66	-	0,10	0,07	0,56	0,27
6a _{1g}	37,17	-	0,15	-	0,60	0,25
7e _u	37,56	-	0,06	-	0,68	0,26
1e _g	38,58	-	-	-	0,69	0,31
2e _g	38,92	-	-	-	0,78	0,22
3e _g	39,40	-	-	-	0,68	0,32
4e _g	39,74	-	-	-	0,80	0,20
5e _g	39,80	-	-	-	0,82	0,18
7a _{1g}	41,71	-	0,06	-	0,69	0,25
8a _{1g}	41,91	-	0,09	-	0,56	0,35
Вакантные МО						
9a _{1g}	52,35	0,01	0,74	0,06	0,12	0,07
10a _{1g}	52,75	0,01	0,75	-	0,18	0,06
5e _u	52,81	-	0,67	-	0,22	0,11
6e _u	53,02	-	0,93	-	0,04	0,11
11a _{1g}	61,60	0,50	0,06	0,20	0,12	0,06
12a _{1g}	70,98	0,70	0,04	0,07	0,11	0,08



Р и с. 4. Экспериментальные и расчетные (вертикальные отрезки, $[\text{Be}_2\text{O}_7]^{10-}$ кластер) рентгеноэмиссионные спектры и спектры квантового выхода BeO .

Электронное строение фенакита

Ортосиликат бериллия (фенакит Be_2SiO_4) относится к ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}$. Ионы Si^{4+} и Be^{2+} тетраэдрически окружены ионами O^{2-} . Последние, в свою очередь, окружены двумя Be^{2+} и одним Si^{4+} [24].

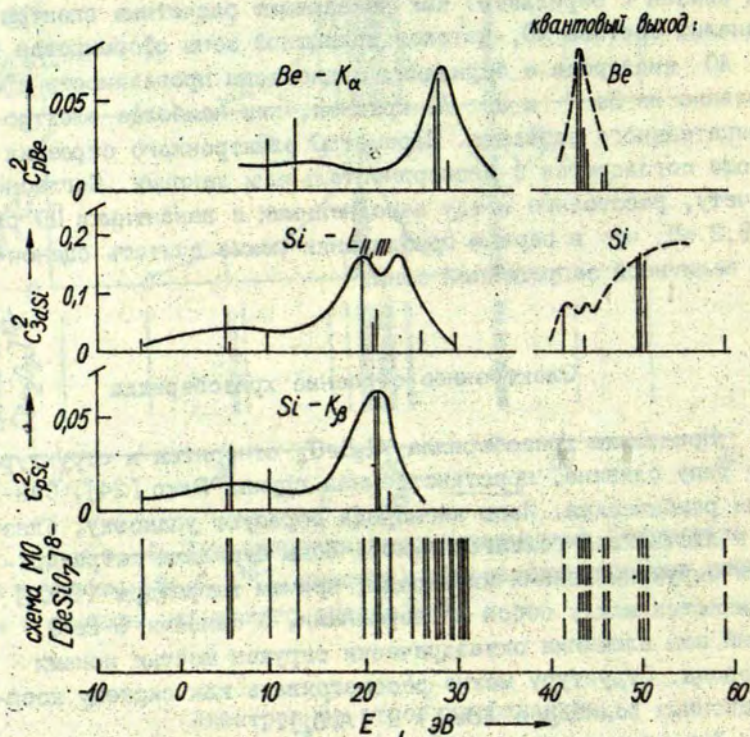
Насмотря на наличие обширного экспериментального материала [25], посвященного изучению собственных и примесных дефектов в фенаките, электронное строение фенакита в литературе не описано. При рассмотрении фенакита в качестве рабочей модели нами был взят кластер $[\text{Be}_2\text{SiO}_7]^{8-}$. Схема МО, расчетные и экспериментальные рентгеноэмиссионные спектры

приведены на рис.5. В экспериментальном спектре Be_2SiO_4 в высокоэнергетической области имеется мощный пик. Авторами работы [26] было сделано предположение о том, что этот пик связан с бериллием. Как показывают расчетные спектры и анализ состава МО, потолок валентной зоны сформирован из 2р АО кислорода и бериллия, а дно зоны проводимости сформировано из 3s и 3р АО кремния, как наиболее электроотрицательного элемента. Параметры электронного строения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласно расчету, расстояние между заполненными и вакантными МО равно 9,2 эВ, что в первом приближении можно считать оценочной величиной запрещенной зоны.

Электронное строение хризоберилла

Кристаллы хризоберилла Al_2BeO_4 относятся к структурному типу оливина, пространственная группа $R\text{m}\bar{c}n$ [24]. Сингония ромбическая. Ионы кислорода образуют упаковку, близкую к плотнейшей гексагональной. Ионы бериллия тетраэдрически окружены ионами кислорода, причем тетраэдры $[\text{BeO}_4]$ соединяются между собой не вершинами, а связями O-Be-O. Каждый ион алюминия октаэдрически окружен шестью ионами кислорода. Структуру можно рассматривать как систему координационных полиэдров $[\text{BeO}_4]$ и $[\text{AlO}_6]$.

Хризоберилл известен как лазерная матрица [4], в которой получена генерация на ионах Cr^{3+} . Отличаясь повышенной термической стойкостью (температура плавления равна $\sim 2100^\circ \text{C}$) и большой химической инертностью, а также прозрачностью в широком спектральном интервале, хризоберилл является перспективным оптическим материалом. Уделяя должное внимание примесным эффектам, исследователи [4] оставляли в тени электронные свойства самой матрицы. Так, например, спектры электронных возбуждений Al_2BeO_4 в ВУФ-области не описаны в литературе, отсутствуют также сведения о рентгеноэмиссионных и рентгеноэлектронных спектрах.



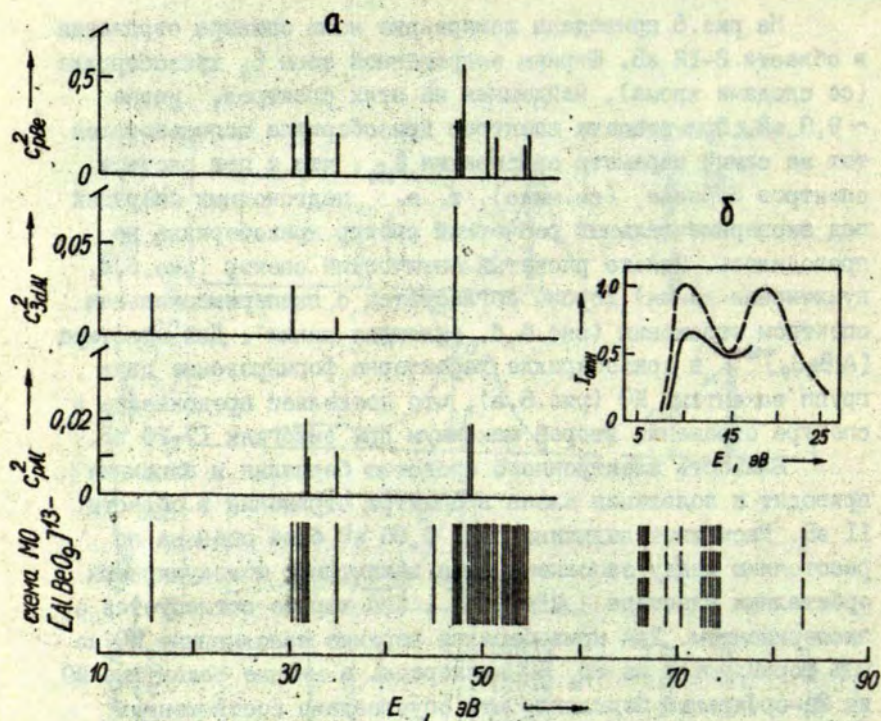
Р и с. 5. Экспериментальные и расчетные (вертикальные отрезки) рентгеноэмиссионные спектры и спектры квантового выхода фенакита.

На рис.6 приведены измеренные нами спектры отражения в области 2-12 эВ. Ширина запрещенной зоны E_g хризоберилла (со следами хрома), найденная из этих спектров, равна $\sim 9,8$ эВ. При расчете спектров хризоберилла использовался тот же самый параметр связывания β_{Me} , что и при расчете спектров берилла (см.ниже), т. е. подгоночных операций под экспериментальный расчетный спектр хризоберилла не проводилось. Однако расчетый оптический спектр (рис.6,б, пунктирная линия) хорошо согласуется с экспериментальным спектром отражения (рис.6,б, сплошная линия). Для кластера $[AlBeO_9]^{13-}$ в хризоберилле характерно формирование двух групп вакантных МО (рис.6,а), что позволяет предсказать в спектре отражения второй максимум при энергиях 17-20 эВ.

Близость электронного сродства бериллия и алюминия приводит к появлению плеча в спектре отражения в области II эВ. Расчетная величина $E_g = 9,66$ эВ была оценена по расстоянию между заполненными и вакантными молекулярными орбиталями кластера $[AlBeO_9]^{13-}$. Она хорошо согласуется с экспериментом. Для хризоберилла верхние заполненные МО на 98% формируются из $2p_{\pi}$ АО кислорода, а нижние вакантные МО из $2p$ -орбиталей бериллия, что обусловлено соотношением электроотрицательностей кислорода и бериллия (табл.3). Оцененная из схемы МО ширина валентной зоны Al_2BeO_4 равна 9,64 эВ.

Электронное строение берилла

Берилл $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ - широкозонный диэлектрик, будучи активированный хромом, используется как драгоценный камень (изумруд). Берилл относится к классу кольцевых силикатов. Пространственная группа $R6/mmc$. Кремнекислородное кольцо $[Si_6O_{18}]$ построено из шести тетраэдров, соединяющихся вершинами. Каждый Be^{2+} окружен четырьмя O^{2-} , попеременно принадлежащими верхнему и нижнему кольцам. Каждый Al^{3+}



Р и с. 6. Расчетный рентгеноэлектронный спектр хризоберилла (а), ожидаемый (пунктирная линия) и экспериментальный (сплошная линия) спектры отражения хризоберилла (б).

Вклад атомных орбиталей в молекулярные орбитали
 кластера $[AlBeO_9]^{13-}$ в Al_2BeO_4 (ППП-расчет)

Энергия МО, эВ	Al			Be		O	
	C_s^2	C_p^2	C_d^2	C_s^2	C_p^2	C_s^2	C_p^2
Заполненные МО							
15,42	0,03	0,02	-	0,31	-	0,64	-
30,06	0,02	-	-	-	0,01	0,97	-
30,68	-	-	-	-	0,03	0,97	-
31,33	-	0,02	-	-	-	0,98	-
31,45	-	0,02	-	-	0,03	0,95	-
31,86	-	0,01	-	-	0,02	0,97	-
34,16	-	0,01	0,01	-	0,02	0,96	-
34,48	-	-	-	-	-	1,0	-
34,5	-	-	0,01	-	-	0,99	-
44,39	-	-	-	0,05	-	0,38	0,57
46,71	0,07	-	-	-	0,03	0,06	0,84
47,15	-	-	-	-	0,03	-	0,97
47,23	-	-	-	0,07	-	-	0,92
47,53	-	-	-0,07	-	0,06	0,02	0,93
48,07	-	0,02	-	-	-	0,01	0,97
48,14	-	0,02	-	-	-	-	0,98
48,35	-	0,02	-	-	-	-	0,98
48,52	-	-	-	-	-	-	1,0
49,03	-	-	-	-	-	-	1,0
49,17	-	-	-	-	-	-	1,0
49,42	-	-	-	-	-	-	1,0
49,57	-	-	-	-	0,02	-	0,98
49,55	-	-	-	-	-	-	1,0
50,04	-	-	-	-	-	-	1,0
50,25	-	-	-	-	-	-	1,0
51,29	-	-	-	-	0,02	-	0,98
51,47	-	-	-	-	-	-	1,0
52,02	-	-	-	-	-	-	1,0
52,22	-	-	-	-	-	-	1,0
52,43	-	-	-	-	-	-	1,0
53,09	-	-	-	-	-	-	1,0
53,17	-	-	-	-	-	-	1,0
53,47	-	-	-	-	-	-	1,0
53,61	-	-	-	-	-	-	1,0
53,81	-	-	-	-	0,02	-	0,98
54,03	-	-	-	-	0,03	-	0,97
Вакантные МО							
63,69	0,04	0,01	-	-	0,73	0,02	0,20
64,22	0,01	-	-	-	0,76	0,01	0,22
64,33	-	-	-	-	0,77	-	0,23
68,48	0,42	0,07	-	0,09	0,12	0,05	0,25
70,02	0,25	0,48	-	0,04	-	0,03	0,20
72,49	-	0,82	0,03	-	0,02	0,01	0,12
72,55	-	0,81	0,04	-	0,02	-	0,14
73,49	-	0,03	-	-	-	-	-
73,64	-	-	0,91	-	-	0,02	0,07
74,0	-	-	0,83	-	-	0,02	0,16
74,25	0,01	-	0,97	0,01	-	0,03	0,16
74,50	0,02	0,01	0,90	-	-	-	0,07
75,0	-	-	0,95	-	-	-	0,05

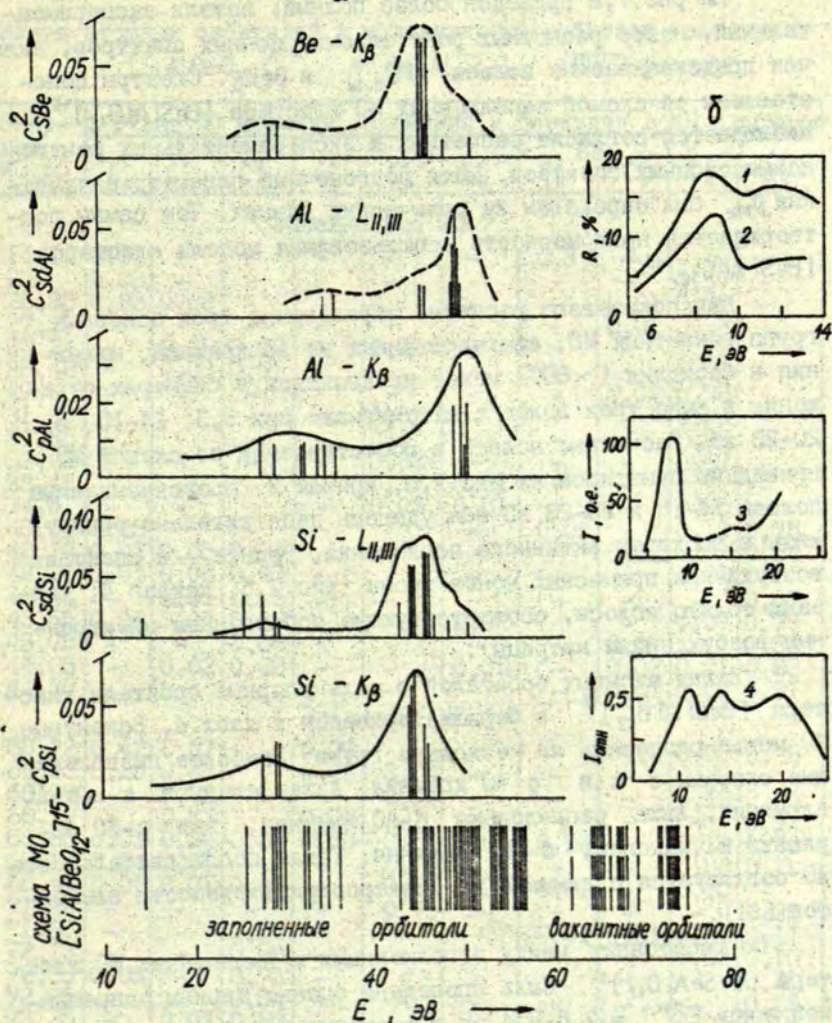
находится в центре октаэдра, вершины которого заняты ионами кислорода, принадлежащими разным кольцам [24].

Экспериментальные оптические и рентгеноэмиссионные спектры берилла приведены на рис.7 [27-29]. Экспериментальные рентгеноэмиссионные спектры берилла (рис.7,а) имеют характерные AlK_{β} , $SiL_{II,III}$ и SiK_{β} -полосы. В приведенных на рис.7,б спектрах отражения, снятых под углом 70° , наблюдаются полосы с энергиями при 9,05 и 11,7 эВ (кривая 1 [27]), для наших образцов искусственного берилла в спектрах отражения, снятых под углом $\sim 90^{\circ}$, имеется полоса с энергией при 9,3 эВ и намечается слабая полоса при >11 эВ (кривая 2) [28,29]. В работе [27] образцы не аттестованы, поэтому объяснить некоторые расхождения наших данных [28,29] и данных [27] полностью не удастся. Наши измерения проведены на свежих сколах берилловых образцов и поэтому в отличие от измерений [27], выполненных на полированных поверхностях образцов, являются более строгими по методике. Однако в наших образцах берилла имелось 0,5 мас.% хрома, что могло вызвать как уменьшение величины коэффициента отражения, так и небольшое смещение максимума в спектре отражения.

Анализ рентгеноэлектронных спектров берилла проведен авторами [30] в рамках метода ППДII/2 для модельных кластеров $[BeSi_4O_{16}]$ и $[Al_2Si_2O_{13}]$, однако, без учета вклада d-орбиталей. Более сложные Be-Si-Al -кластеры, характерные для берилла, авторами [30] не рассматривались.

Для расчета электронных спектров берилла нами был выбран в качестве модели кластер $[BeSiAlO_{12}]^{15-}$ в трех вариантах геометрии: I - алюминиевый октаэдр в центре, кремниевый и бериллиевый тетраэдры присоединяются к кислороду октаэдра в различных позициях; II - кремниевый тетраэдр в центре, III - цепочка, в которой три полиэдра бериллия, кремния и алюминия связаны друг с другом через общий кислород. Параметры связывания β_{Me} для атомов Si и Al были найдены путем подгонки расчетного оптического спектра под экспериментальный спектр оксидов SiO_2 и Al_2O_3 . Наилучшими значениями параметров оказались $\beta_{Si} = 13$ эВ и $\beta_{Al} = 11$ эВ.

а



Р и с. 7. Экспериментальные и расчетные (вертикальные отрезки) рентгеноэмиссионные спектры берилла (а). Пунктирной линией показаны ожидаемые рентгеноэмиссионные спектры для Be-K $_{\beta}$ и Al-L $_{II,III}$ серии.

Спектр отражения берилла (б): 1 - экспериментальный [27]; 2 - экспериментальный [28,29]; 3 - экспериментальный (спектр возбуждения примесных ионов хрома, приведены только соответствующие собственным электронным возбуждениям матрицы); 4 - расчетный в соответствии со схемой МО.

На рис.7,а приведен более полный, нежели экспериментальный, набор расчетных рентгеноэмиссионных спектров, включая предсказываемые полосы $Al L_{II,III}$ и $Be K_{\beta}$. Спектры сопоставлены со схемой заполненных МО кластера $[BeSiAlO_{12}]^{15-}$. Наблюдается согласие расчетных и экспериментальных рентгеноэмиссионных спектров, хотя подгоночный параметр связывания β_{Me} был определен из оптических данных. Тем самым подтверждается правомерность использования модели кластеров $[BeSiAlO_{12}]^{15-}$.

Как показывают расчеты, образование трех основных групп вакантных МО, сформированных из АО кремния, алюминия и бериллия (~80%) может проявляться в спектрах отражения в виде трех полос с максимумами при 9,3, 14-15 и 20-23 эВ. Расчетные полосы в сопоставлении со схемой МО приведены пунктиром на рис.7,б, кривая 3. Предсказываемые полосы 14-15 и 20-23 эВ нам удалось действительно обнаружить в спектрах активного поглощения, точнее - в спектрах возбуждения примесных ионов хрома (рис.7,б, кривая 4; указаны только полосы, соответствующие собственным электронным возбуждениям матрицы).

Вклад атомных орбиталей в молекулярные орбитали кластера $[BeSiAlO_{12}]^{15-}$ в берилле приведен в табл.4. Вакантные МО можно разделить на несколько групп. Наиболее низколежащие связаны с s и p АО кремния, далее следуют s и p-АО алюминия, выше расположены d-АО кремния, s-и p-АО бериллия и, наконец, d-АО алюминия. Такая последовательность АО согласуется с данными по электроотрицательности элементов [31].

По расстоянию между заполненными и вакантными МО кластера $[BeSiAlO_{12}]^{15-}$ была проведена оценка ширины запрещенной зоны $E_g^{расч} = 7,6-9,4$ эВ в зависимости от типа выбранного кластера, что хорошо согласуется с оценкой E_g на основе экспериментальных спектров отражения берилла $E_g^{эксп} = 9,3-9,5$ эВ. Расчетные значения зарядов на атомах Si, Al и Be кластера $[BeAlSiO_{12}]^{15-}$ оказались равными +0,94, +1,25 и +0,22, соответственно, что согласуется с экспериментальными значениями +1,02 (Si), +0,99 (Al) [32].

Вклад атомных орбиталей в молекулярные орбитали кластера
 $[\text{SiAlBeO}_{12}]^{15-}$ в $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (ППП-расчет)

Энергия МО, эВ	Вклад АО кремния, алюминия и бериллия в МО кластера*									
	Si			Al			Be		O	
	C_s^2	C_p^2	C_d^2	C_s^2	C_p^2	C_d^2	C_s^2	C_p^2	C_s^2	C_p^2
Заполненные МО *										
14,20	0,01	-	-	-	-	-	0,3	-	0,69	-
25	0,03	-	-	-	-	-	-	-	0,97	-
26,88	0,03	0,03	-	-	0,01	-	-	0,01	0,92	-
27,89	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,98	-
28,24	-	0,05	0,02	-	0,01	-	-	-	0,92	-
28,48	-	0,03	0,01	-	-	-	-	-	0,96	-
29,03	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,98	-
31,35	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,99	-
31,56	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,99	-
32,62	-	-	-	-	0,03	-	-	-	0,97	-
33,46	-	-	-	-	0,02	0,01	-	-	0,97	-
34,51	-	-	-	-	0,03	0,01	-	-	0,96	-
40,64	0,03	-	-	-	-	-	0,06	-	0,13	0,78
42,18	0,02	0,05	0,04	-	-	-	-	0,02	0,03	0,84
42,20	0,03	0,06	0,03	-	-	-	-	-	0,02	0,86
42,34	-	0,07	0,06	-	-	-	-	-	-	0,87
43,55	0,06	0,04	0,02	-	-	0,02	-	-	0,07	0,79
43,75	-	-	0,08	-	-	-	-	0,07	-	0,85
44,05	-	0,02	0,08	-	-	0,01	-	0,02	0,01	0,86
44,30	-	-	-	-	-	-	-	0,07	0,02	0,91
Вакантные МО										
60,22	0,42	0,07	-	0,09	-	-	-	0,12	0,05	0,25
60,35	0,25	0,48	-	0,03	0,04	-	-	-	0,20	-
63,99	-	0,78	-	-	0,06	-	-	-	0,12	0,05
66,19	-	0,83	-	0,05	-	-	-	-	-	0,12
66,65	0,01	0,05	0,04	0,56	0,01	0,01	0,02	-	0,10	0,20
68,12	0,04	0,01	-	-	0,79	-	-	-	0,06	0,10
68,44	0,01	0,01	0,01	-	0,84	0,02	0,01	-	0,10	-
71,29	-	-	-	-	0,75	-	-	-	-	0,25
71,86	-	-	0,84	-	-	-	0,01	0,01	0,02	0,11
72,13	-	-	0,88	-	-	-	-	-	0,02	0,10
72,25	0,05	-	0,75	-	-	-	-	-	-	0,20
72,86	-	-	0,84	-	-	-	-	-	-	0,16
73,26	-	0,01	0,83	-	-	-	-	-	0,01	0,15
73,40	0,03	0,01	-	-	-	-	-	0,73	0,02	0,20
73,80	-	-	-	0,01	0,03	-	-	0,79	0,02	0,15
74,00	0,01	-	-	0,02	0,01	-	0,01	0,75	-	0,20
74,20	0,01	-	-	0,02	-	-	0,56	0,21	0,04	0,16
74,54	-	-	-	0,01	0,02	0,84	-	-	0,04	0,11
74,70	-	-	-	-	-	0,88	-	-	0,02	0,10
75,02	-	-	-	-	-	0,84	-	-	-	0,16
76,00	-	-	-	-	-	0,92	-	-	-	0,18

* Заполненные МО с $E > 44,5$ эВ на 94-100% состоят из 2p-орбиталей кислорода.

Т а б л и ц а 5

Некоторые характеристики энергетических зон бериллийсодержащих кристаллов,
рассчитанных методом МО ЛКАО ППД

Соединение	Химическая формула	Пространственная группа	Модельный кластер	E _g , эВ		E _v , эВ	
				эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Бромеллит	BeO	P 6 ₃ mc	[BeO ₄] ⁶⁻ *	10,63	10,29	9-10	12,84
			[BeO ₄] ⁶⁻	10,63	12,44	9-10	6,8
			[Be ₂ O ₇] ¹⁰⁻	10,63	10,44	9-10	9,02
Фенакит	Be ₂ SiO ₄	R $\bar{3}$	[BeSiO ₇] ⁸⁻		9,2	-	12
Хризоберилл	Al ₂ BeO ₄	P mcn	[AlBeO ₉] ¹³⁻	9,8	9,7	-	9,64
Берилл	Al ₂ Be ₃ Si ₆ O ₁₈	P 6 / mmc	[BeSiAlO ₁₂] ¹⁵⁻	9,3-9,5	7,6-9,4 ^{жж}	-	13

* Расчет проведен X_α-методом (третий оптимальный вариант расчета).

жж В зависимости от геометрии кластера (см. текст).

Некоторые характеристики энергетических зон бериллийсодержащих кристаллов приведены в сводной табл.5.

З а к л ю ч е н и е

В рамках метода X_{α} -РВ и МО ЛКАО ППДП проведен анализ электронной структуры и электронных спектров оптических и рентгеноэмиссионных бромеллита, фенакита, берилла и хризоберилла. Выявлены особенности формирования одноэлектронной схемы молекулярных орбиталей этих соединений в рамках кластерной модели.

Установлен порядок формирования вакантных молекулярных орбиталей бериллийсодержащих кристаллов, который позволяет предсказать форму спектра отражения в высокоэнергетической области, для которой пока отсутствуют экспериментальные данные. Для хризоберилла расчет предсказывает наличие полосы с максимумами при 17-20 эВ, а для берилла - двух полос с энергиями при 14-15 и 20-23 эВ.

Исследование спектров электронных возбуждений в бериллийсодержащих кристаллах находится пока на начальном этапе своего развития. Необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические работы в этом направлении. Наиболее актуальными остаются:

1. Исследование спектров электронных возбуждений в области глубокого вакуумного ультрафиолета с применением синхротронного излучения.

2. Применение методик фотопроводимости в сочетании со спектроскопическими методами для определения начала межзонных переходов и обнаружения возможных экситонных состояний.

3. Развитие расчетных методов, разработка алгоритмов программ для более полного анализа электронного строения кристаллов.

В заключение авторы благодарят Г.В.Букина за предоставление кристаллов берилла и хризоберилла, а также А.И.Кузнецова и Т.И.Савихину за помощь в измерении спектров отражения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gamage R.B., Garrison A.K. Investigation of EPR, TLD and TSEE of BeO Ceramic. - Proceedings IV Int. Conf. on Luminescence Dosimetry. Institute of Nuclear Physics. Krakow - Poland, 1974, vol.1, p.263-281.
2. Викторов Л.В. Исследования α -сцинтилляций в монокристаллах BeO. - В кн.: Спектроскопия твердого тела. Информационные материалы междуведомственного совета по координации научных исследований УИЦ АН СССР. Свердловск, 1978, с.51-53.
3. Goodwin F.E. Maser Action in Emeralds. - J.Appl. Phys., 1961, vol.32, p.1624-1625.
4. Букин Г.В., Волков С.Ю., Матросов В.Н., Севастьянов Б.К., Тимошечкин М.И. Оптическая генерация на александрите ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$). - Квантовая электроника, 1978, т.5, № 5, с.1168-1169.
5. Зейф А.П. Применение полуэмпирических методов МО ЛКАО к расчету кластерных моделей полупроводников и диэлектриков. - В кн.: Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников. Новосибирск, 1975, с.6-40.
6. Johnson K.H., Cluster Model for Electronic Structures of Complex Molecules and Solids. - J.Phys.Colloq. C3, 1972, vol.33 (suppl.), p.C3-195.
7. O'Sullivan W. Study of the Wurtzite-Type Binary Compounds. III. Valence Band Structure of BeO. - J.Chem. Phys., 1959, vol.30, N 2, p.379-383.
8. Harker A.H. F^+ -Centres in Wurtzite Lattices I: the Effects of Host Lattice Covalence. - J.Phys.C., 1976, vol.9, p.3141-3151.
9. Harker A.H. F^+ -Centres in Wurtzite Lattices II: Zinc Oxide, Zinc Sulphide, Beryllium Oxide. - J.Phys.C., 1978, vol.11, p.1059-1065.
10. Васильев А.Н., Топорин К.Б., Эварестов Р.А. Локальные центры в кристалле окиси бериллия. - Оптика и спектроскопия, 1980, т.48, вып.2, с.277.
11. Röch N., Smith V.H., Jr., Whangbo M.H. SCF- X_α -Scattered-Wave Studies on Bonding and Ionization Potentials.2. Higher Valence State Sulfur Compounds. - Inorg.Chem., 1976, vol.15, N 8, p.1768-1775.

12. Kunz A.B., Mickish D.I. Electronic Structure of LiH and NaH. - Phys.Rev., 1975, vol.B11, p.1700-1703.
13. Slater J.C. A Simplification of Hartree - Fock Method. - Phys.Rev., 1951, vol.81, p.385-397.
14. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекулы и твердых тел. М., 1978, 660 с.
15. Johnson K.H. Multiple-Scattering Model for Polyatomic Molecules. - J.Chem.Phys., 1966, vol.45, p.3085-3102.
16. Slater J.C., Johnson K.H. Self-Consistent Field X_{α} -Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids. - Phys.Rev., 1972, vol.B5, p.844-857.
17. Johnson K.H. Scattered-Wave Theory of the Chemical Bond. - Adv.Quant.Chem., 1973, vol.7, p.143-184.
18. Smith V.H., Jr. Theoretical Determination and Analysis of Electronic Charge Distributions. - Phys.scripts, 1977, vol.15, p.147-162.
19. Займан Дж. Вычисление блоховских функций. М., 1972, 159 с.
20. Roessler D.M., Lempka H.J., Loh E. Electronic Spectrum of Crystalline Beryllium Oxide. - Phys.Chem.Solids, 1969, vol.30, p.157-172.
21. Hamrin K., Johansson G., Gelius L., Nordling C., Siegbahn K. Valence Bands and Core Levels of the Isoelectronic Series LiF, BeO, BN and Graphite Studied by ESCA. - Phys.scripts, 1970, vol.1, p.277-280.
22. Фомичев В.А. Рентгеновские спектры и энергетические схемы BeO и BN. - Физ.твёрд. тела, 1971, т.13, с.907-913.
23. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М., 1976. 219 с.
24. Пенкаля Г. Очерки кристаллохимии. Л., 1974, 496 с.
25. Люминесценция фенакита. - В кн.: Физика минералов. М., 1971, с.22-32.
26. Брытов И.А., Диков Ю.П., Ромащенко Д.Н., Долин С.П., Дебольский Е.И. Рентгеноспектральное исследование силикатных и алюмосиликатных материалов. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1976, т.40, № 2, с. 413-419.

27. Бриллинский М.И., Вовк П.К., Патук И.П., Пидзырайло Н.С. Определение оптических констант монокристаллов топаза и берилла в области собственного поглощения. - Тезисы докладов 4-го Всесоюзного совещания по вакуумному ультрафиолету. Ужгород, 1975, с.164-165.

28. Василенко М.В., Кружало А.В., Гаврилов Ф.Ф. Спектры отражения и возбуждения люминесценции искусственного изумруда в области вакуумного ультрафиолета. - Тезисы докладов Второго всесоюзного совещания по химии твердого тела. Свердловск, 1978, с.72-78.

29. Василенко М.В., Кружалов А.В., Бухин Г.В. Спектры возбуждения искусственного изумруда в вакуумной ультрафиолетовой области. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Физика диэлектриков и новые области их применения". Караганда, 1978, с.87-94.

30. Dikov Y.P., Debolsky E.I., Romachenko Y.N. Molecular Orbitals of $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_{10}^{6-}$ etc., and Mixed (B,Al,P,Si)_m Applied to Clusters and X-Ray Spectroscopy Data of Silicates. - Phys.Chem. Miner., 1977, vol.1, p.27-42.

31. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., 1960. 357 с.

32. Нарбут К.И. Исследование эмиссионных $K_{\alpha 1,2}$ -спектров кремния и алюминия. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1976, т.40, № 2, с.407-411.

Статья поступила 15 июля 1980 года.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

В.Г.Мазуренко, А.В.Кружалов, Б.В.Шульгин
Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

Дан анализ дисперсионных кривых в рамках модели жестких ионов. В интервале 80-370 К измерены температурные зависимости структурно-чувствительных параметров: температурного коэффициента линейного расширения $\alpha(T)$, изменения скорости звука $\Delta v(T)$ и теплоемкости $c_p(T)$. Зависимость $c_v(T)$ была определена для оксида бериллия расчетным путем через плотность однофононных состояний. Обнаружены аномалии в зависимостях $c_p(T)$, $\alpha_1(T)$ и $\Delta v(T)$, свидетельствующие о наличии в оксиде бериллия размытых фазовых переходов при температурах 230-260 и 300-340 К.

В в е д е н и е

Химическая и термическая стойкость, прекрасные электроизоляционные свойства, способность к запасанию свето- и экзосумм, повышенная сцинтилляционная эффективность при малой длительности сцинтилляций, уникальные тепловые свойства оксида бериллия обеспечивают широкое применение этого материала в самых различных областях науки и техники [1-3]. Однако в фундаментальном плане BeO остается относительно слабоизученным объектом.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о фононных спектрах [4,5] и дисперсионных кривых BeO [6,7], определяющих температурную зависимость его теплофизических и упругих свойств, носят ограниченный характер. Например, методом когерентного неупругого рассеяния медленных нейтронов в направлениях [0001] и [0110] зоны Бриллюэна определены все акустические, но лишь часть оптических ветвей. Расчеты [7-9] не восполняют указанного пробела в данных об

оптических ветвях, поскольку не отличаются высокой точностью. В связи с этим целесообразной представлялась задача проведения более корректного расчета дисперсионных кривых, а также плотности однофононных состояний BeO . Результаты расчета приведены в настоящей статье.

Исследование температурных зависимостей теплофизических свойств BeO проводилось на образцах, приготовленных по различной технологии. Это привело к расхождению в данных по тепловым свойствам оксида бериллия, таких как теплоемкость, тепловое расширение и др. [1]. Отметим, что каких-либо особенностей динамики решетки BeO ранее замечено не было [1]. Однако более поздние данные по эмиссии фотонов и электронов, наблюдаемой при нагревании или охлаждении образцов BeO [11, 12] и связываемой с изменениями внутреннего пироэлектрического поля ($\sim 10^4$ В/см), свидетельствовали о возможной перестройке кристаллической решетки BeO , что было подтверждено авторами [13] при измерении токов деполяризации. Указанные обстоятельства потребовали более детального экспериментального исследования и анализа структурно-чувствительных теплофизических характеристик BeO : теплоемкости $c_p(T)$, температурного коэффициента линейного расширения $\alpha_1(T)$ и относительного изменения скорости поперечной упругой волны $\Delta v(T)$, что и было нами выполнено.

Дисперсионные кривые BeO

Первые расчеты динамики решетки BeO были проведены в рамках модели жестких ионов [7]. При анализе короткодействующей части динамической матрицы учитывалось лишь взаимодействие между ближайшими ионами. Согласно рассчитанных дисперсионных кривых и экспериментально полученных оказалось плохим. Расчеты авторов работы [8] также проводились в рамках модели жестких ионов. Короткодействующая часть динамической матрицы включалась в расчет в схеме валентно-силового поля. Результаты расчетов находились как будто бы

в хорошем согласии с экспериментальными данными. Однако последующий расчет [9] в той же модели с параметрами из работы [8] дал неожиданный результат. Некоторые значения частоты получились отрицательными. Это заставило авторов работы [9] найти новые значения параметров силового поля, но полного соответствия между расчетом и экспериментом получено не было. Расхождение в некоторых точках зоны Бриллюэна достигало 100 см^{-1} . Причина такого расхождения, вероятно, обусловлена тем, что модельные подходы типа [8,9] не учитывают условия равновесия кристалла и поэтому, согласно [10], не могут быть достаточно корректными.

В наших расчетах использовалась модель жестких ионов с дробными зарядами на атомах с учетом условий равновесия кристалла. Такая модель лучше описывает колебательные спектры ионно-ковалентных кристаллов по сравнению со спектрами более сложной модели оболочек [14,15]. Для расчета дисперсионных кривых, функции плотности состояний, кратности неэквивалентных точек и теплоемкости был составлен ряд подпрограмм на ФОРТРАНе. Все расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-6.

Кристаллы BeO обладают структурой вюрцита с несимметричной пространственной группой симметрии $C_{6v}^4 (P6_3mc)$, элементарная ячейка содержит 4 атома (две формульные единицы). Теоретико-групповой анализ дает следующее распределение девяти оптических колебаний в центре зоны Бриллюэна:

$$\Gamma = \Gamma_1(\text{UK, KP}) + 2\Gamma_3 + \Gamma_5(\text{UK, KP}) + 2\Gamma_6(\text{KP}).$$

В скобках указана активность соответствующих мод в инфракрасных спектрах поглощения (UK) и спектрах комбинационного рассеяния (KP).

В гармоническом приближении с учетом парных центральных взаимодействий между ионами динамическая матрица определяется первыми и вторыми производными потенциала взаимодействия между парами ионов по длине связи. В модель жестких ионов принимаются во внимание два вида сил, действующих между ионами: кулоновские силы и силы отталкивания между ближайшими соседями. Динамическая матрица при этом разбивается на две части [16]:

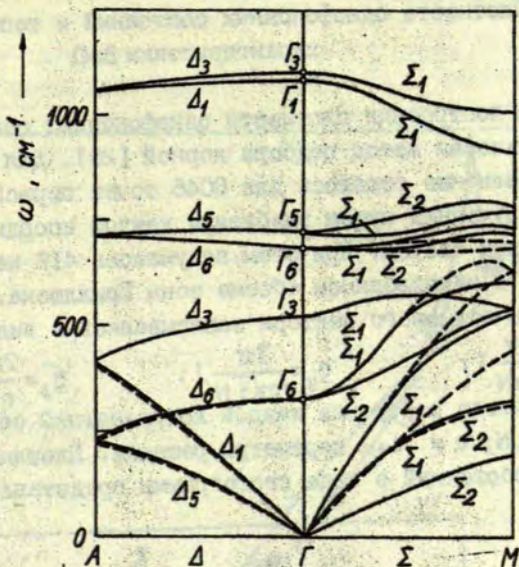
$$\vec{D}(\vec{g}) = \vec{C}(\vec{g}) + \vec{R}(\vec{g}),$$

где \vec{g} - волновой вектор. Матрица $\vec{C}(\vec{g})$, связанная с кулоновским взаимодействием, определяется геометрией решетки, зарядами ионов, и ее можно вычислить, используя метод Эвальда [17]. Матрица $\vec{R}(\vec{g})$ зависит от первых и вторых производных потенциала отталкивания между ионами. Учет условий статического равновесия кристаллов приводит к ограничениям, накладываемым на величины первых производных потенциала отталкивания. По программе [18] была найдена унитарная матрица \vec{U} , которая блочно диагонализует динамическую матрицу \vec{D} :

$$\vec{F} = \vec{U}^{-1} \vec{D} \vec{U}.$$

Кулоновская часть динамической матрицы рассчитана по программе О.А.Усова [19]. Правильность найденных значений элементов матрицы контролировалась внутри программы по известным тестам [17]. В короткодействующую часть динамической матрицы включались взаимодействия до третьей координационной сферы, следовательно, в модель вводилось одиннадцать параметров: производные потенциалов отталкивания $\Phi'_{\text{BeO}}(1,65)$, $\Phi''_{\text{BeO}}(1,65)$, $\Phi'_{\text{BeO}}(2,74)$, $\Phi''_{\text{BeO}}(2,74)$, $\Phi'_{\text{BeO}}(3,16)$, $\Phi''_{\text{BeO}}(3,16)$, $\Phi'_{\text{BeBe}}(2,7)$, $\Phi''_{\text{BeBe}}(2,7)$, $\Phi'_{\text{Oo}}(2,7)$, $\Phi''_{\text{Oo}}(2,7)$ и эффективный заряд ионов $Z_{\text{эфф}}$. (В скобках указано расстояние в ангстремах между соответствующей парой ионов.)

На основании экспериментальных значений частот в центре и на границе зоны Бриллиэна (точка А) [4-7] с учетом условий равновесия были определены параметры модели, которые имели следующие значения: $Z_{\text{эфф}} = 1,04e$; $\Phi'_{\text{BeO}}(1,65) = 0,252$; $\Phi''_{\text{BeO}}(1,65) = 0,294$; $\Phi'_{\text{BeO}}(2,74) = 0,084$; $\Phi''_{\text{BeO}}(2,74) = 0,179$; $\Phi'_{\text{BeO}}(3,16) = -0,034$; $\Phi''_{\text{BeO}}(3,16) = 0,105$; $\Phi'_{\text{BeBe}}(2,7) = 0,078$; $\Phi''_{\text{BeBe}}(2,7) = -0,019$; $\Phi'_{\text{Oo}}(2,7) = -0,173$; $\Phi''_{\text{Oo}}(2,7) = 0,150$. Первые производные приведены в единицах $e^2/\text{Å}^2$, вторые - в единицах $e^2/\text{Å}^3$. На рис. I представлены расчетные (сплошные линии) дисперсионные кривые BeO для двух направлений Δ [0001] и Σ [0110] зоны Бриллиэна.



Р и с. I. Дисперсионные кривые оксида бериллия в направлениях А-Δ-Γ и Γ-Σ-М зоны Бриллюэна.

Сплошные линии - наш расчет; пунктирные линии - экспериментальные данные; кружочки - данные измерения инфракрасных спектров отражения и комбинационного рассеяния. Моды Δ_1 ; Δ_3 - продольные, Δ_5 ; Δ_6 ; Σ_2 - поперечные, а моды Σ_1 имеют смешанную поляризацию.

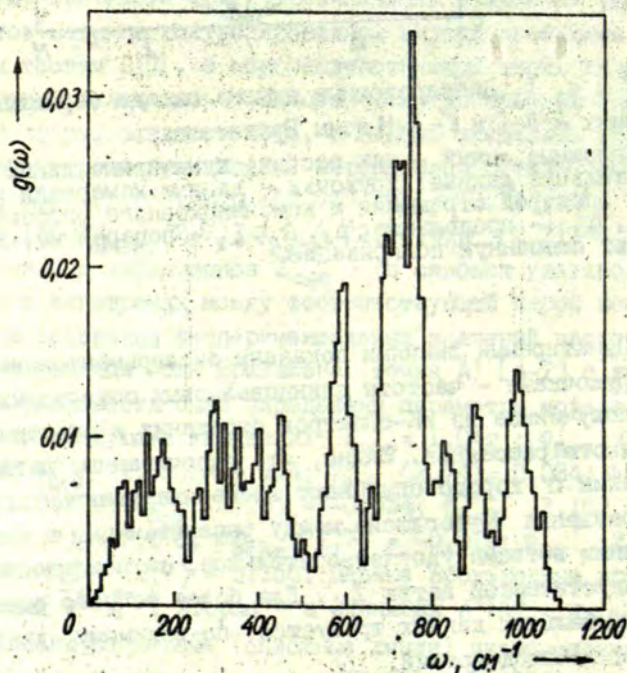
люэна. Пунктирными линиями показаны экспериментальные ветви, а кружочками - частоты длинноволновых оптических колебаний, полученные из ИК-спектров отражения и спектров комбинационного рассеяния. Видно, что рассчитанные ветви в направлении Δ хорошо описывают экспериментальные кривые. Для направления Σ согласие между рассчитанными и экспериментальными ветвями удовлетворительное, за исключением поперечной акустической ветви Σ_2 . Для более точного описания экспериментальных данных требуется, по-видимому, учет трехчастичных взаимодействий.

Плотность однофоновных состояний и теплофизические характеристики BeO

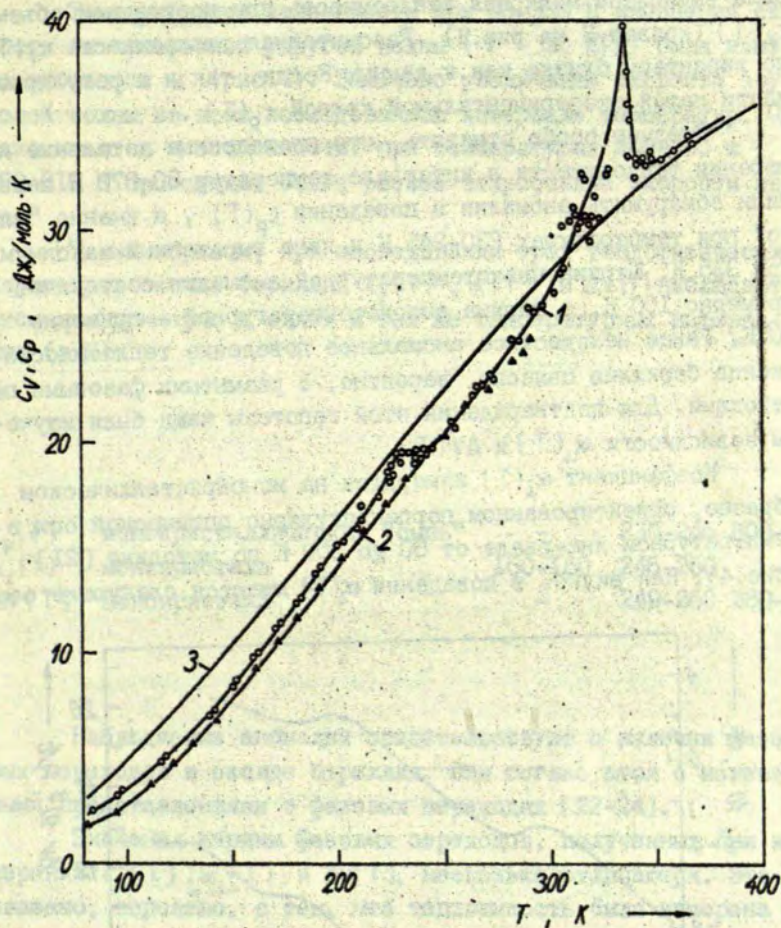
Для построения плотности однофоновных состояний $g(\omega)$ был использован метод подбора корней [20]. Для этого секулярное уравнение решалось для 8046 точек первой зоны Бриллюэна, полученных путем разбиения каждой координатной оси на 10 равных частей. При этом получалось 418 неэквивалентных точек в неприводимом объеме зоны Бриллюэна. Декартовы компоненты волнового вектора записывались в виде:

$$g_x = \frac{2\pi}{3aN} I; \quad g_y = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}N} J; \quad g_z = \frac{2\pi}{cN} K,$$

где N - число разбиения каждой координатной оси; $I, J, K = 0, 1, 2, \dots, N$; a и c - параметры решетки. Плотность однофоновных состояний в виде гистограммы представлена на рис.2.



Р и с: 2. Плотность однофоновных состояний BeO .



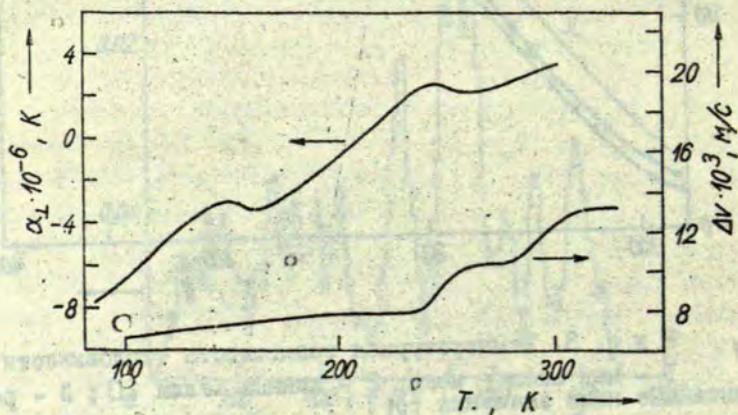
Р и с. 3. Температурная зависимость теплоемкости $c_p(T)$.

1 - наш эксперимент; 2 - данные Келли [1]; 3 - рассчитанные нами значения $c_v(T)$.

Температурная зависимость теплоемкости $c_p(T)$ для BeO приведена на рис.3 (кривая 1) в сопоставлении с данными Келли [1] (кривая 2). С помощью функции плотности состояний $g(\omega)$ была вычислена молярная теплоемкость при постоянном объеме $c_v(T)$ (кривая 3 на рис.3). Рассчитанная теплоемкость $c_v(T)$ по характеру близка как к данным Келли, так и к регулярной части нашей экспериментальной кривой $c_p(T)$.

Следует особо отметить, что проведенные детальные измерения теплоемкости в интервале температур 80–370 К позволили обнаружить аномалии в поведении $c_p(T)$, а именно "плато" при температурах 230–245 К и явно выраженный максимум при 335 К. Ширина низкотемпературной аномалии составляет примерно 100 К, а ширина высокотемпературной – примерно 60 К. Ранее неизвестное аномальное поведение теплоемкости оксида бериллия связано, вероятно, с размытыми фазовыми переходами. Для подтверждения этой гипотезы нами были изучены зависимости $\alpha_{\perp}(T)$ и $\Delta v(T)$.

Коэффициент $\alpha_{\perp}(T)$ измерялся на монокристаллическом образце, ориентированном перпендикулярно оптической оси, в температурном интервале от 80 до 300 К по методике [21] (рис.4). Как видно, в поведении $\alpha_{\perp}(T)$ имеются следующие осо-



Р и с. 4. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения и изменения скорости поперечной упругой волны в BeO .

бенности: область отрицательных значений α_1 при 80-212 К и две аномалии - уменьшение величины α_1 в температурных интервалах 150-160 и 245-260 К.

Температурная зависимость при 80-330 К изменения скорости Δv поперечной упругой волны ($\nu = 30$ МГц) была измерена вдоль оси с (рис.4). Замечено увеличение скорости звуковой волны во всем исследованном интервале температур. Однако имеются и особенности: при температурах 240-260 и 280-310 К происходит более резкое возрастание скорости звука.

Таким образом, при исследовании трех теплофизических параметров оксида бериллия $c_p(T)$, $\alpha(T)$ и $\Delta v(T)$ наблюдаются аномалии примерно в одних и тех же температурных интервалах (в К):

$c_p(T)$	монокристаллическая "сыпь"	-	230-245	300-340
$\alpha_1(T)$	монокристалл	150-160	245-260	-
$\Delta v(T)$	монокристалл	-	249-260	280-310

Наблюдаемые аномалии свидетельствуют о наличии фазовых переходов в оксиде бериллия. Они согласуются с известными представлениями о фазовых переходах [22-24].

Значения ширины фазовых переходов, полученных при измерении $c_p(T)$, $\alpha_1(T)$ и $\Delta v(T)$, несколько отличаются. Это связано, вероятно, с тем, что теплоемкость была измерена на монокристаллической "сыпи", а α_1 и скорость звука - на монокристаллах. При переходе от монокристаллов к поликристаллическим образцам должно происходить размытие фазовых переходов.

Согласно теории фазовых переходов, связанных с разупорядочением одной из подрешеток кристалла [22], внутри одной модификации возможны как бипереходы, так и множественные переходы. В случае BeO мы, вероятно, имеем дело с множественными переходами. Более выраженными оказываются переходы при температурах 230-260 и 300-340 К. Для них расчетные значения энтропии оказались равными $\Delta S_1 = 0,357$ и $\Delta S_2 = 0,455$ Дж/моль·К.

В ы в о д ы

В модели жестких ионов при соблюдении условий равновесия кристалла с учетом взаимодействия до третьей координационной сферы вычислены дисперсионные кривые, плотность однофононных состояний и температурная зависимость теплоемкости $c_v(T)$ для оксида бериллия.

Обнаружены аномалии для теплофизических структурно-чувствительных параметров $c_p(T)$, $\alpha_1(T)$ и $\Delta v(T)$, свидетельствующие о наличии в BeO фазовых переходов при температурах 230-260 и 300-340 К, которые идентифицируются как множественные переходы внутри одной структурной модификации.

В заключение авторы благодарят В.А.Маслова за предоставление монокристаллов, С.М.Бармина, Вал.И.Сурикова и Вад.И.Сурикова за помощь в проведении экспериментов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Беляев Р.А. Окись бериллия. М., 1980. 224 с.
2. Gammage R.B., Garrison A.K. Investigation of EPR, TLD and TSEE of BeO Ceramic. - Proceedings IV Int. Conf. on Luminescence Dosimetry. Institute of Nuclear Physics. Cracow-Poland, 1974, vol.1, p.263-281.
3. Викторов Л.В. Исследование α -сцинтилляций в монокристаллах BeO. - В кн.: Спектроскопия твердого тела. (Информационные материалы межведомственного совета по координации научных исследований УНЦ АН СССР). Свердловск, 1978, с.51-53.
4. Loh E. Optical Phonons in BeO Crystals. - Phys. Rev., 1968, vol.166, N 3, p.673-678.
5. Argnello C.A., Rouseau D.L., Porto S.P.S. First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. - Phys. Rev., 1969, vol.181, N 3, p.1351-1363.
6. Brugger R.M., Strong K.A., Karpenter T.M. Lattice Vibrations of BeO. - J. Phys. Chem. Solids, 1967, vol.28, p.249-252.
7. Ostheller G.L., Schmunk R.E., Brugger R.M., Kearney R.T. Phonon Dispersion Relations of Beryllium Oxide. - In: Neutron Inelastic Scattering, IAEA, Vienna, 1968, vol.1.
8. Nusimovici M.A. Modes normaux de vibration de l'oxyde de béryllium. - Compt. Rend., 1969, vol.268, p.755-758.
9. Ramani R., Mani K.K., Singh R.P. Valence Force Field and the Lattice Dynamics of Beryllium Oxide. - Phys. Rev. B, 1976, vol.14, p.2659-2663.
10. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Л., 1975. 296 с.
11. Brunsmann V., Scharmann A., Wiessler V. - Proceedings of the 5-th International Symposium on Exoelectron Emission and Dosimetry. Zvikov, 1976, p.283.
12. Гиниятулин К.Н., Кружалов А.В., Мазуренко В.Г. - Тезисы докл. 3-го Всесоюзного симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Ставрополь, 1979, с.89.
13. Muccillo R., Blak A.R. Thermoelectret Properties of BeO. - J. Nucl. Mater., 1976, vol.61, N 1, p.66-70.

14. Альтшуллер А., Векилов Ю.Х., Кадьшева Л.Е., Рысаков А.П. Динамика решетки соединений A_2B_{IV} . - Физ.твёрдого тела, 1974, т.16, № 10, с.2860-2865.
15. Banerjee R., Varshni Y.P. Lattice Dynamics and Thermodynamic Properties of β -ZnS, GaP and β -SiC. - J. Phys.Soc.Japan, 1971, vol.30, N 4, p.1015-1021.
16. Boyer L.L. Determination of Interatomic Interactions in Complex Ionic Crystals from Structural and Lattice-Dynamical Data. - Phys.Rev.B, 1974, vol.9, N 6. p.2684-2692.
17. Norma Akio. Lattice Sums by the Ewald Method: Dipolar and Coulomb Energies in Infinite Lattice. - Science of Light, 1976, vol.25, N 2, p.41-45.
18. Boyer L.L. Computerized Group Theory for Lattice Dynamical Problems. - J.Comput.Phys., 1974, vol.16, N 2, p.167-185.
19. Усов О.А. Кулоновская часть динамической матрицы. Алгоритм и программа на языке ФОРТРАН-Церн. Л., 1974. 38 с. Препринт.
20. Марадудин А., Монтрол Э., Вейс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М., 1965. 383 с.
21. Бармин С.М., Кренцис Р.П., Михельсон А.В., Гельд П.В. Дилатометр на механотроне БМХС. - Приборы и техн.эксп., 1979, № 5, с. 222-227.
22. Bunde A. Microscopic Approach to the Statics and Dynamics of Solid Electrolytes Near the Phase Transition. - Z.Phys., 1980, Bd.B36, N 3, S.251-261.
23. Леванюк А.П. К феноменологической теории поглощения звука вблизи точек фазовых переходов второго рода. - Ж.эксп.и теор.физ., 1965, т.49, № 4, с.1304-1312.
24. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Особенности термодинамики разупорядочивающихся систем. - Ж.эксп.и теор.физ., 1977, т.72, № 5, с.1843-1857.

Статья поступила 2 июня 1980 года.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ MgO И CaO С ИЗОЭЛЕКТРОННЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Я. А. Валбис, И. Э. Лацис, З. А. Рачко, Я. Л. Янсонс
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Обобщены результаты исследований люминесценции монокристаллов MgO и CaO с изоэлектронными примесями. Показано, что примеси, значительно отличающиеся по электроотрицательности или потенциалам ионизации от замещаемых ими ионов основного вещества, создают эффективные центры излучательной рекомбинации (Be^{2+} , S^{2-} в MgO , Mg^{2+} в CaO). Примеси, близкие по свойствам к ионам основного вещества, не образуют центров излучательной рекомбинации (Ca^{2+} , Sr^{2+} в MgO).

В в е д е н и е

Изоэлектронные примеси, т. е. примеси, у которых структура внешней электронной оболочки аналогична электронной структуре замещаемых ими атомов (ионов) основного вещества, являются в ряде случаев эффективными центрами излучательной рекомбинации (см., напр., [1-5]). Наиболее полно вопрос о локализованных состояниях носителей заряда, обусловленных изоэлектронными примесями, изучен в бинарных полупроводниках типа $A^{III}B^V$, в частности исследованы примеси азота и висмута в кристаллах GaP [1,2] и InP [6], фосфора в GaN [7] азота в сплавах $In_{1-x}Ga_xP$ [3,8]. Свойства изоэлектронных анионных примесей изучены также в соединениях типа $A^{II}B^VI$ [8,9,10]. До недавнего времени считалось, что примесные катионы не создают локальных электронных состояний в полупроводниковых соединениях [5], однако последние исследования системы $GaN-Al$ [11] показывают, что примесь алюминия, замещающая галлий, является центром захвата экситонов.

В щелочно-галогидных кристаллах (ЩК) изоэлектронные примеси создают центры рекомбинации как в анионной ($KBr-I$ [12]),

так и в катионной (KCl-Li [13]) подрешетках. Однако исследование в этих материалах локальных состояний, образованных изоэлектронными примесями, затруднено из-за процессов автолокализации дырок и экситонов. В ряде случаев здесь, по-видимому, роль изоэлектронных примесей сводится к изменению процесса автолокализации элементарных возбуждений [5].

Следует отметить, что системы с изоэлектронными примесями находят практическое применение. Так, на основе GaP-N создаются светодиоды с энергетическим выходом $\sim 1\%$ [3], а CsI-Na является эффективным сцинтилляционным материалом [14].

Влияние изоэлектронных примесей на излучательную рекомбинацию в кристаллах другого класса ионных соединений - окислов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) практически не исследовано. Тем не менее такие исследования представляют немалый теоретический и практический интерес. В настоящее время известно, что по крайней мере в одном из материалов этого класса - в окиси магния при низких температурах не наблюдается автолокализации дырок и экситонов [15]. В связи с этим возможно изучение вопроса о создании локальных уровней изоэлектронными примесными ионами в "чистом виде" - по появлению или отсутствию новых полос в спектрах излучательной рекомбинации.

Глубину локальных уровней, создаваемых изоэлектронными примесями, теоретически можно предсказать с невысокой точностью. Так, при расчете состояния примеси азота в GaP изменение возмущения на 0,6% меняет энергию связи электрона на 50% [5]. В ряде случаев спорным остается сам вопрос о существовании локальных уровней, однако считается, что локальный уровень отщепляется, если атом примеси или замещаемый им атом основного вещества принадлежит к первому ряду Периодической системы элементов [4]. В случае MgO такими примесями являются Be^{2+} * в катионных узлах и S^{2-} в анионных

* Be^{2+} с электронной оболочкой s^2 , строго говоря, не является изоэлектронной примесью в узлах Mg^{2+} (оболочка p^6), хотя Be^0 считается изоэлектронным Mg^0 .

узлах. Сравнение между собой вторых потенциалов ионизации Be, Mg, Ca и электроотрицательностей S и O (см. табл.) позволяет надеяться, что Be²⁺ в MgO (Mg²⁺ в CaO) будет отщеплять локальный уровень от зоны проводимости и захватывать электроны. В свою очередь S²⁻ в MgO будет отщеплять от валентной зоны уровень захвата дырок.

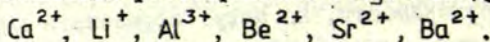
Потенциал ионизации Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ меньше, чем потенциал ионизации Mg²⁺, поэтому примеси Ca, Sr, Ba не могут образовать в MgO локальных уровней захвата электронов вблизи зоны проводимости, но могут образовать дырочные уровни вблизи валентной зоны. Глубина и само существование этих уровней будут определяться величиной вызываемого примесью возмущения кристаллического потенциала. Нельзя исключить ситуацию, аналогичную наблюдаемой в GaN-Al [II], когда примесь не образует центра захвата для отдельных носителей, однако образует центр захвата экситонов.

В соединениях типа A^{III}B^V и A^{II}B^{VI} изоэлектронные примеси, как правило, создают сравнительно мелкие уровни рекомбинации. Так как с ростом доли ионной связи матрицы увеличивается как энергия связи носителей заряда, так и стоксов сдвиг [3,4], в легированных изоэлектронными примесями окислах ШЗМ ожидается появление полос излучения в районе коротких волн ультрафиолетовой области спектра, что может найти практическое применение в твердотельных источниках УФ- и ВУФ-излучения. Изоэлектронные примеси в большинстве случаев сперва захватывают носители заряда одного знака, поэтому в отсутствие других примесей и дефектов не должны иметь место туннельные процессы, растягивающие импульсы излучения и уменьшающие значение пиковой мощности излучения, а также безызлучательные переходы [3,16].

Задачей проведенных исследований явилось изучение влияния изоэлектронных примесей на излучательную рекомбинацию в окислах магния и кальция. Представлялось интересным выяснить, образует ли та или иная примесь локальный уровень захвата для экситонов, электронов или дырок.

Объекты и методика исследований

Экспериментальных фазовых диаграмм состояния для взаимной растворимости как окислов ШЗМ между собой, так и системы $MgO-MgS$ в литературе нами не найдено. В работе [17] проведен расчет энтальпий растворения катионных изоэлектронных примесей в MgO . Используя расчет [17] и данные о гетеровалентных примесях [18], примесные ионы можно расположить в порядке уменьшения растворимости в MgO в следующем ряду:



Судя по данным работ [17,19], предельная растворимость Be^{2+} с замещением Mg^{2+} в MgO порядка 10^{-3} ат.долей. Нами было показано [20], что предельная взаимная растворимость MgO и CaO составляет 3%. В работе [21] изучалось влияние примеси серы на процесс собирательной рекристаллизации в ходе горячего прессования MgO . Авторы делают качественный вывод, что равновесная растворимость серы незначительна, при этом возможна сегрегация примеси по границам блоков. Однако масспектрометрическим анализом химического состава сырья, содержащего $2 \cdot 10^{-4}$ ат.долей серы, и выращенных методом химических транспортных реакций монокристаллов MgO , содержащих $5 \cdot 10^{-5}$ ат.долей серы, в [22] показано, что в благоприятных условиях примесь серы встраивается в MgO . Следы серы на уровне $10^{-5}-2 \cdot 10^{-5}$ ат.долей обнаружены также в монокристаллах MgO , выращенных в дуговом разряде [23].

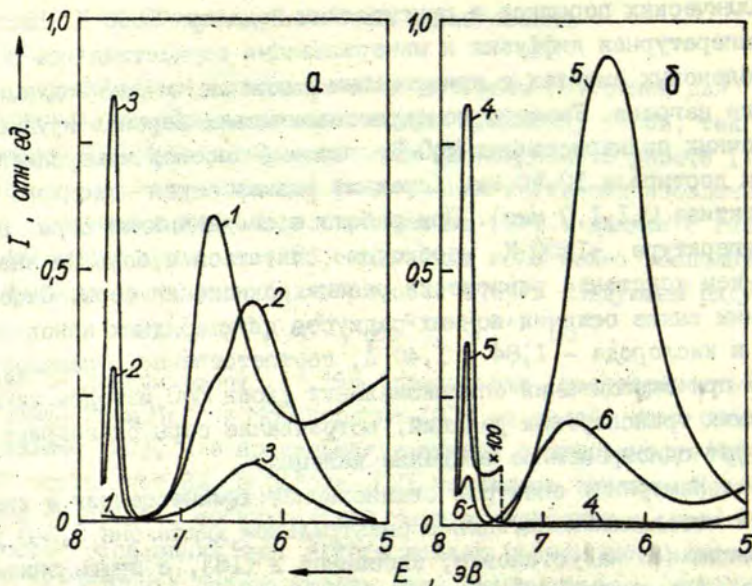
Новые полосы люминесценции в порошковых люминофорах $MgO-Be$ и $MgO-S$, полученных прокалкой смесей MgO , MgS и BeO при 1500 К на воздухе, не были выявлены [19], что объяснимо сегрегацией примесей, а также дефектностью и малыми размерами кристаллитов. Шефером [24] указано, что в присутствии остатков воды собирательная рекристаллизация MgO не происходит. Поэтому сера и бериллий вводились нами в монокристаллы MgO тремя методами: а) непосредственно в процессе выращивания эпитаксиальных слоев [20]; б) диффузией при 2100 К; в) минерализацией механических смесей поликри-

таллических порошков в присутствии йода при 2000 К. Высокотемпературная диффузия и минерализация осуществлялись в молибденовых ампулах с применением высокочастотного индукционного нагрева. Размеры монокристаллических зерен в крупно-блочных поликристаллах MgO-Be после 4-часовой минерализации достигали 10-50 мкм (средний размер зерен исходного реактива 0,1-1,0 мкм). При работе с соединениями серы при температуре ~1500 К необходимо считаться с большим значением константы равновесия реакции окисления серы. Существенны также отличия ионных радиусов двухзарядных ионов серы и кислорода - 1,84 и 1,40 Å, соответственно. Оказалось, что при выращивании эпитаксиальных слоев MgO методом химических транспортных реакций, встраиванию серы благоприятствует одновременное введение кальция.

Измерения спектров стационарной люминесценции и кинетики катодолюминесценции в спектральном диапазоне 3,3-8 эВ проводились на установке, описанной в [18], с применением ФЭУ-106 с окном из фтористого магния. Поток света регистрировался в режиме счета фотонов. В качестве диспергирующего элемента применялся вакуумный монохроматор, построенный по схеме Сейя - Намиока с дифракционной решеткой 1200 штр./мм. Для большинства измерений разрешающая способность монохроматора была не ниже 0,04 эВ. Низкотемпературные спектры снимались в криостате с безмасляным вакуумом не менее $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Возбуждение катодолюминесценции (КЛ) осуществлялось электронной пушкой с энергией электронов от 2 до 10 кэВ и плотностью тока от 10^{-5} до 10^{-2} А·см⁻².

Экспериментальные результаты

I. Система MgO-Be. Общим свойством спектров КЛ монокристаллических образцов MgO-Be, измеренных при температуре жидкого азота является незначительная интенсивность или полное отсутствие краевой экситонной люминесценции, которая доминирует как в номинально чистых, так и в леги-



Р и с. 1. Спектры стационарной катодолуминесценции эпитаксиальных слоев $MgO-Be$ при 80 К. Бериллий вводился диффузией (а) и в процессе выращивания (б).

1 - необработанный монокристалл; 2 - с поверхности стравлен слой 4 мкм; 3 - с поверхности стравлен слой 8 мкм; 4 - чистый гомоэпитаксиальный слой MgO ; 5 - слой, легированный бериллием ($Be \sim 1 \cdot 10^{-4}$ ат.долей); 6 - слой, легированный бериллием ($Be \sim 1 \cdot 10^{-3}$ ат.долей).

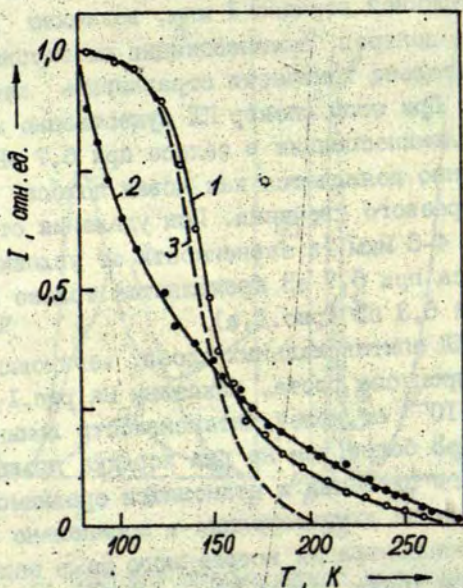
рованных гетеровалентными примесями монокристаллических образцах MgO , и наличие интенсивных полос излучения при энергиях 6-7 эВ. При 80 К в спектрах КЛ образцов, полученных диффузией Be в чистых монокристаллах MgO , доминирует полоса при 6,7 эВ (рис.1,а). При комнатной температуре эта люминесценция термически потушена и, кроме краевого излучения экситонов [25,26], наблюдаются полосы при больших длинах волн.

Так как электроны с энергией менее 10 эВ возбуждают только слой толщиной порядка 1 мкм, возможно исследование распределения центров люминесценции по глубине образца, если последовательно химически травливать слои с поверхности образца. При этом спектр КЛ существенно изменяется: интенсивность люминесценции в полосе при 6,7 эВ уменьшается и одновременно появляется как новая полоса при 6,3 эВ, так и полоса краевого свечения. При удалении от поверхности образцов на 4-8 мкм (в зависимости от условий проведения диффузии) полоса при 6,7 эВ проявляется только в виде "плеча" под полосой 6,3 эВ (рис.1,а).

Спектры КЛ эпитаксиальных слоев, легированных непосредственно в процессе роста, показаны на рис.1,б. При концентрациях $\text{Be} \sim 10^{-4}$ ат.долей интенсивность люминесценции в полосе при 6,3 эВ более чем на два порядка превышает интенсивность краевого свечения и становится сравнимой с интенсивностью экситонной люминесценции в номинально чистом MgO . При увеличении концентрации встроенного Be в эпитаксиальных слоях наблюдается также полоса КЛ при 6,7 эВ, однако общая интенсивность люминесценции при этом заметно уменьшается (рис.1,б).

КЛ в полосе при 6,3 эВ подвержена термическому тушению уже при температуре жидкого азота (рис.2). Интенсивность КЛ этой полосы в эпитаксиальных слоях с концентрацией бериллия 10^{-4} ат.долей резко уменьшается с повышением температуры при комнатной температуре она почти на два порядка меньше, чем при температуре жидкого азота. При этом, помимо полосы при 6,3 эВ, наблюдается также излучение релаксированных экситонов при 6,9 эВ [26] (рис.3). Излучение нерелаксированных экситонов не наблюдается, что указывает на эффективную передачу энергии центрам, обусловленным бериллием.

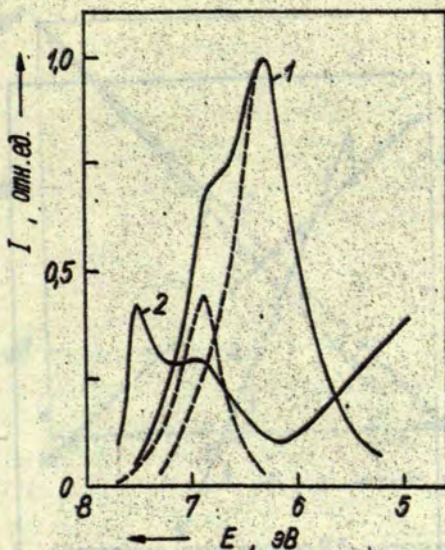
Свойства полосы КЛ при 6,7 эВ в MgO-Be аналогичны свойствам полосы люминесценции, наблюдавшейся в монокристаллах BeO под воздействием синхротронного излучения [27].



Р и с. 2. Термическое тушение стационарной КЛ.

1 - в полосе при 6,7 эВ для диффузионного монокристаллического слоя MgO-Be; 2 - в полосе при 6,3 эВ для эпитаксиального слоя MgO-Be ($\text{Be} \sim 1 \cdot 10^{-4}$ ат. долей); 3 - в полосе при 6,7 эВ для крупноблочного поликристалла BeO.

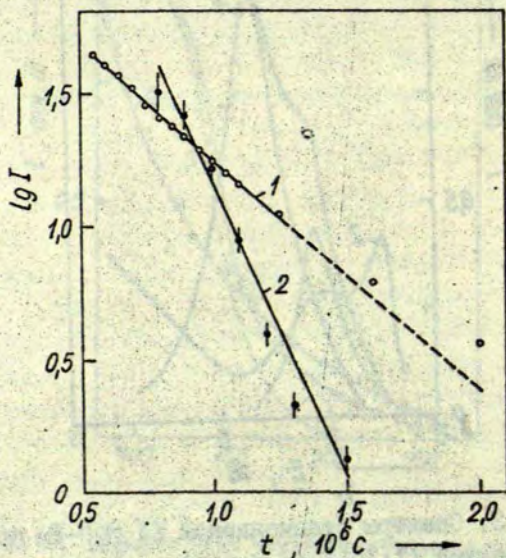
Контрольные измерения керамической окиси бериллия на нашей установке показали, что полоса при 6,7 эВ наблюдается также при возбуждении электронами и характер термического тушения совпадает с тушением люминесценции при 6,7 эВ в MgO-Be. Эти данные вместе с вышерассмотренными данными о свойствах системы MgO-Be с большой концентрацией бериллия косвенно указывают, что полоса при 6,7 эВ в легированной окиси магния обусловлена включениями фазы BeO. При учете больших



Р и с. 3. Спектры стационарной КЛ MgO-Be при 300 К.
 1 - бериллий ($1 \cdot 10^{-4}$ ат. долей) вводился в процессе выращивания; 2 - „диффузионный“ образец.

отличий ионных радиусов Mg^{2+} и Be^{2+} и разных координаций этих ионов в MgO и BeO результат не вызывает удивления, и хорошо согласуется с теоретическими представлениями о взаимном растворении BeO и MgO, развитыми в [17].

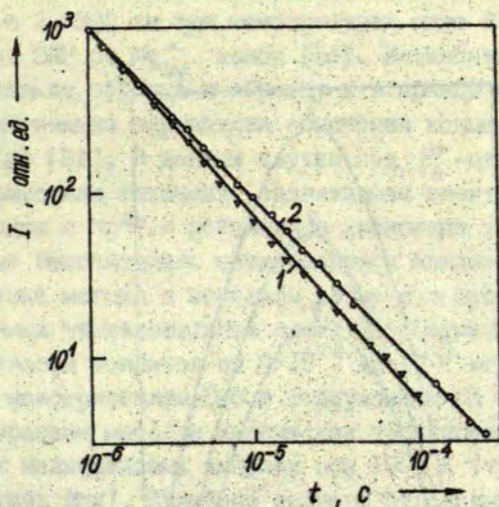
На рис.4 представлены начальные стадии кинетики затухания КЛ в полосе при 6,3 эВ, измеренные по методике [18] с длиной возбуждающего импульса $1 \cdot 10^{-7}$ с. В данном образце люминесценция в полосе при 6,3 эВ затухает экспоненциально с $\tau = 2 \cdot 10^{-7}$ с.



Р и с. 4. Начальные стадии кинетики затухания КЛ эпитаксиальных слоев при 90 К.

1 - в полосе при 5,75 эВ для MgO-CaS; 2 - в полосе при 6,3 эВ для MgO-Be (Be ~ 1 · 10⁻³ ат. долей).

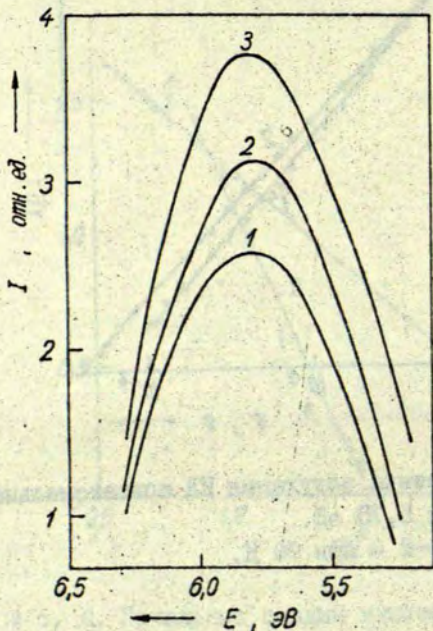
2. Система MgO-S. В спектрах КЛ монокристаллов MgO-CaS появляется интенсивная полоса в районе 5,75 эВ. Аналогичная полоса в образцах MgO-MgS [28] сдвинута на 0,15 эВ в сторону меньших энергий. На рис.5 показана кинетика затухания КЛ эпитаксиального слоя MgO-S при импульсном возбуждении. В широком диапазоне времен после возбуждающего импульса кинетика аппроксимируется гиперболическим законом $I \sim t^{-\alpha}$. В начальной стадии затухания до времен $2 \cdot 10^{-6}$ с



Р и с. 5. Кинетика затухания КЛ эпитаксиального слоя MgO-CaS в полосе при 5,75 эВ.

1 - при 315 К; 2 - при 90 К.

(после окончания возбуждающего импульса длительностью 10^{-7} с) кинетику в хорошем приближении можно описать одной экспонентой с характеристическим временем $\tau = (5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ с (рис.4). На рис.6 показаны спектры КЛ MgO-S, снятые с различными временами задержки после возбуждающего импульса. При изменении задержки от 10^{-6} до 10^{-4} с сдвигов максимумов полос, сравнимых по величине с обнаруженными в системах MgO-Al, MgO-Li [18], не наблюдается. Заметное термическое тушение КЛ в полосе при 5,75 эВ в системе MgO-S начинается при $T \approx 300$ К.



Р и с. 6. Спектры КЛ MgO-CaS при возбуждении импульсами длительностью 10^{-7} с при 80 К.

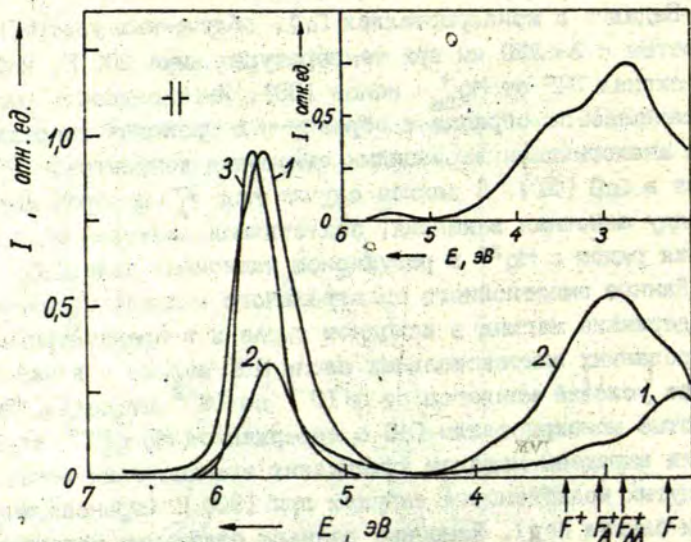
1 - стационарная люминесценция; 2 - с задержкой 10^{-6} с после возбуждающего импульса; 3 - с задержкой 10^{-4} с после возбуждающего импульса.

3. Система CaO-Mg. При температуре жидкого азота в порошковом CaO ряд авторов наблюдали широкую полосу КЛ в районе 5,7 эВ (см., напр., [29]), резонансное излучение экситонов не было обнаружено. Полоса при 5,7 эВ наблюдается как в легированных, так и номинально чистых образцах.

Недавно в монокристаллах CaO , облученных ультрафиолетовым светом с $\lambda < 320$ нм при температурах ниже 200 К, наблюдался сигнал ЭПР от Mg_{Ca}^+ ионов [30]. Интенсивность резонанса менялась от образца к образцу и в принципе коррелировала с аналогичными вариациями отношения концентраций F_A^+/F^+ -центров в CaO [31]. В данном случае под F_A^+ -центром имеется в виду анионная вакансия, захватившая электрон и расположенная рядом с Mg^{2+} в регулярном катионном узле CaO .

Данные эмиссионного спектрального анализа показывают, что содержание магния в исходном сырье и в преднамеренно нелегированных эпитаксиальных слоях CaO велико и в зависимости от условий меняется от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} ат.долей. Наиболее чистые монокристаллы CaO с содержанием $\text{Mg} < 10^{-5}$ ат.долей были выращены методом химических транспортных реакций в замкнутых молибденовых ампулах при 1900 К (транспортным агентом служил йод). Линейные размеры отдельных монокристалликов CaO , спонтанно зародившихся на стенках ампулы, достигали 50-100 мкм. Одновременно размеры отдельных зёрен в таблетке источника, содержащего $\sim 10^{-3}$ ат.долей Mg , посредством эффекта минерализации увеличились до 10-40 мкм. Таким образом мы могли получать образцы CaO с заметно отличающимися концентрациями встроенного магния, выращенные в одинаковых условиях.

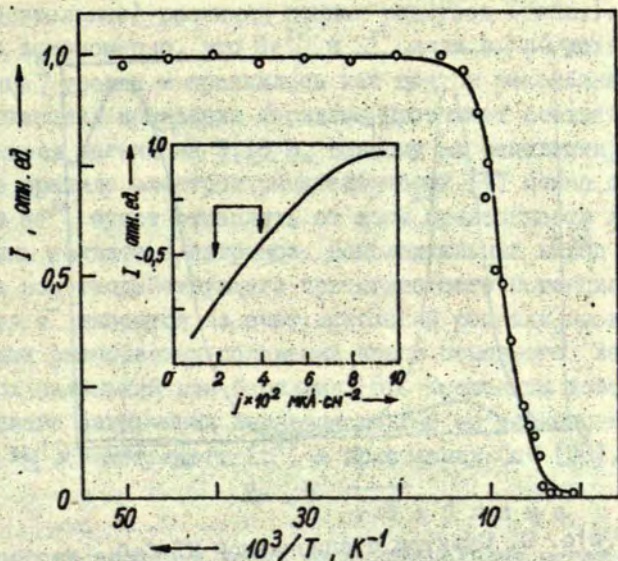
В спектрах КЛ номинально чистых эпитаксиальных слоев CaO при температуре жидкого азота в диапазоне 2,2-7 эВ доминирует полоса при 5,6 эВ наряду с менее интенсивной, явно неэлементарной полосой в районе 2,5-4 эВ (рис.7). Полуширина коротковолновой полосы при 80 К составляет 0,5 эВ. При охлаждении образца от 80 до 20 К интенсивность КЛ в этой полосе в пределах ошибок измерений не меняется, максимум сдвигается в сторону коротких волн на 0,08 эВ и полуширина принимает величину 0,3 эВ. При температуре 20 К более коротковолновых полос КЛ возможных аналогов краевой люминесценции в MgO нами не наблюдалось - по крайней мере при относительной интенсивности более 10^{-3} от интенсивности полосы 5,68 эВ. Термическое тушение КЛ в этой полосе



Р и с. 7. Спектры стационарной КЛ CaO и CaO-Mg.

1 - номинально чистый эпитаксиальный слой (образец № I) при 80 К; 2 - эпитаксиальный слой CaO-Mg ($Mg \sim 1 \cdot 10^{-2}$ ат. долей) при 80 К; 3 - номинально чистый слой при 20 К. На вставке - образец № I при 300 К.

начинается с ~ 70 К (рис.8). Необходимо отметить, что использованные в эксперименте плотности тока возбуждающего пучка электронов близки к плотностям, при которых наблюдается насыщение интенсивности КЛ в полосе 5,6 эВ (вставка на рис.8). Разделение длинноволновой полосы на составляющие моделированием на ЭВМ не проводилось, однако под общей огибающей заметны отдельные компоненты в районах 3,6; 3,1; 2,8 и 2,5 эВ. Спектр КЛ эпитаксиального слоя CaO, содержащего 10^{-2} ат. долей магния, представлен на рис.7, кривая 2. Увеличение концентрации встроенного Mg (концентрация Mg в образце № I находится в пределах от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-3} ат. долей) вызывает уменьшение интенсивности люминесценции в по-

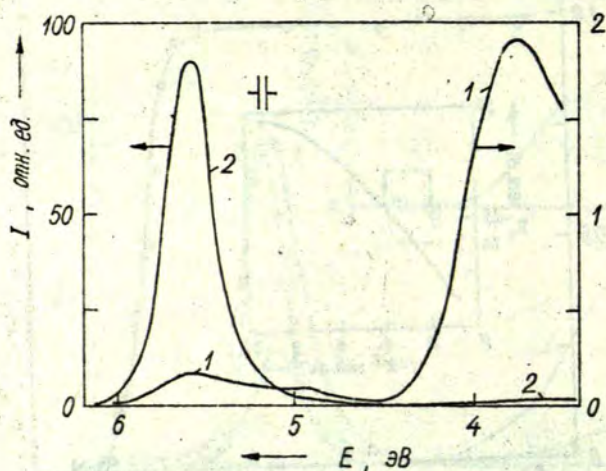


Р и с. 8. Термическое тушение КЛ эпитаксиального слоя CaO в полосе при 5,6 эВ.

На вставке - зависимость интенсивности КЛ от плотности возбуждения (стрелками показан рабочий интервал).

лосе при 5,6 эВ с одновременным приростом общей интенсивности длинноволновой полосы, особенно в районе 3 эВ.

На рис.9 представлены спектры КЛ колонии спонтанно зародившихся монокристалликов на стенке молибденовой ампулы (кривая 2) и таблетки источника (кривая 1) при 80 К. Интенсивность излучения в полосе при 5,6 эВ источника примерно в 500 раз больше, чем в кристалликах. При этом уменьшилась также относительная интенсивность КЛ полос в районе 3 эВ, на фоне которых выделяется новая полоса при 3,8 эВ.



Р и с. 9. Спектры стационарной КЛ CaO.

1 - микрокристаллики, выращенные в йодидном транспорте; 2 - минерализованная поликристаллическая таблетка.

Обсуждение результатов

Согласно теории изоэлектронных центров [4,5], короткодействующий потенциал примесного центра в первую очередь определяется разностью атомных псевдопотенциалов примеси и замещаемого иона. Определенный вклад в него вносит также эффект смещения окружающих ионов из-за разности ионных радиусов. Помимо того, необходимо учитывать эффекты экранирования и возможные проявления эффекта Яна - Теллера. Реальная энергия связи носителя заряда может заметно уменьшаться вследствие релаксации решетки после локализации носителя, как было указано Филиппсом [32].

Наиболее сильные различия псевдопотенциалов наблюдаются при переходе от элементов первого ряда Периодической системы ко второму 5,33, при этом имеют место также боль-

шие (относительные) различия ионных радиусов (табл.). Поэтому вполне закономерно, что Be^{2+} и S^{2-} дали в MgO локальные электронные уровни и проявились как центры рекомбинации. Второй потенциал ионизации бериллия превышает соответствующий потенциал магния на 3,18 В, поэтому на основании эмпирического правила электроотрицательностей [4] можно ожидать, что Be^{2+} будет отщеплять от зоны проводимости локальный уровень захвата электронов. Дополнительный вклад в образование короткодействующего притягивающего потенциала для электронов e^- вносится за счет искажений решетки, вызванных изменениями равновесных положений ионов основного вещества, окружающих маленький ион бериллия [5]. Косвенным доводом в пользу такого заключения являются данные по исследованию ЭПР иона Mg^+ , замещающего Ca^{2+} в кристаллах CaO [30].

Т а б л и ц а

Свойства атомов и ионов щелочноземельных металлов
и халькогенов [33]

Элемент	Электроотрицательность	Потенциалы ионизации			Радиус двухзарядного иона, Å
		$\varphi^{-I} \rightarrow \varphi^0$	$\varphi^0 \rightarrow \varphi^{I+}$	$\varphi^{I+} \rightarrow \varphi^{2+}$	
Be	1,43	0,60	9,32	18,21	0,34
Mg	1,19	-0,9	7,64	15,03	0,78
Ca	1,06	-	6,11	11,87	1,06
Sr	1,01	-	5,69	11,03	1,27
Ba	0,96	-	5,81	10,00	1,43
O	3,51	2,73	13,61	35,15	1,32
S	2,59	2,06	10,36	23,4	1,74
Se	2,47	-	9,75	21,5	1,91

При захвате дырки e^+ кулоновским потенциалом Ve^+_{Mg} образуется возбужденное состояние $\{Vo^{2+} e^- e^+\}$. Его электронная структура не исследована, однако можно предположить, что дырка такого электронного возбуждения может в результате псевдоэффекта Яна - Теллера локализоваться на одном из шести ионов кислорода рядом с ионом бериллия. Аналогичное явление подробно изучено методом ЭПР для $\{Li\}^0$ -центров в $MgO-Li$ [34]. Исследования поларизации люминесценции во внешнем электрическом поле (или при одноосном сжатии) помогли бы выяснить достоверность такого предположения.

Относительно большое время жизни возбужденного состояния $\{Ve^{2+} e^- e^+\}$ ($2 \cdot 10^{-7}$ с) сравнимо с таковым для локализованных экситонов в системах $GaP-N$, $GaP-Bi$ [16] и указывает, на наш взгляд, на различное пространственное распределение волновых функций электрона и дырки. При этом отсутствие туннельной компоненты в кинетике КЛ подтверждает, что Ve^{2+} является центром захвата электронов и не захватывает дырок. Если бы Ve^{2+} захватывал дырки, то с большей вероятностью ожидалась бы туннельная рекомбинация между донорными центрами и дырками около Ve^{2+} . Как наши исследования [18,28], так и результаты других авторов [35] показывают, что монокристаллы MgO различного происхождения (даже номинально чистые [35]) содержат большие концентрации мелких донорных уровней захвата различного происхождения, поэтому рекомбинационная люминесценция в значительной степени обусловлена туннельными переходами.

Энергия излучательного перехода локализованного около Ve^{2+} возбуждения меньше, чем энергия релаксированного экситона в нелегированных монокристаллах MgO (6,3 и 6,9 эВ), однако термическое тушение в первом случае начинается при более низких температурах. Это указывает на значительное различие электронной структуры соответствующих возбужденных состояний.

В случае примеси серы в MgO локализованное состояние должно отщепляться от валентной зоны, так как ион S^{2-} , по видимому, легче отдает электрон, чем ион O^{2-} (см.табл.) и

поэтому должен локализовать дырку. Энергия наиболее низко-энергетических экситонов в MgS меньше, чем в MgO . Это дает основание ожидать процессы прямого захвата экситонов на примесных ионах серы в MgO . Тем не менее, как показывают измерения кинетики, при возбуждении электронно-дырочных пар в процессе катодоллюминесценции большая доля энергии излучения приходится на долю туннельной рекомбинации, т.е. идет рекомбинация с мелких донорных уровней на дырки, локализованные на ионах серы. В отличие от $MgO-Li, F$ в $MgO-S$ не наблюдается сдвига спектра излучения, что свидетельствует об отсутствии кулоновского взаимодействия между донорными и акцепторными компонентами пары.

Хотя по энергии излучения возбуждения, локализованные около Be^{2+} и S^{2-} , отличаются мало, в последнем случае термическое тушение наблюдается при значительно более высокой температуре. По-видимому, наряду с различием в самих глубинах уровней захвата электрона (около Be^{2+}) и дырки (около S^{2-}) существенную роль играет то, что в случае Be^{2+} первой захватывается "легкая" квазичастица - электрон и ее волновая функция остается в значительной степени размазанной [3]. В случае серы "тяжелая" дырка локализуется, по-видимому, почти полностью в р-оболочке серы, создавая достаточно глубокую потенциальную яму для электрона из зоны проводимости. То, что электронная волновая функция остается все-таки не очень сильно локализованной, вытекает из сравнительно большого (по сравнению со свободным экситоном) излучательного времени жизни возбуждения.

Система $CdO-Mg$ является аналогом выше рассмотренной $MgO-Be$ (для обеих систем разности вторых потенциалов ионизации катионов основного вещества и примеси почти тождественны, см. табл.). С учетом имеющихся в литературе данных о наличии состояния Mg^+ в CdO [30] мы предлагаем интерпретировать излучение при 5,6 эВ в CdO как излучательную рекомбинацию дырок с Mg^+ -центрами, что хорошо согласуется с феноменологическими представлениями теории изъэлектронных центров захвата [4,5]. Было замечено, что при содержании в монокрис-

таллах CaO магния меньше уровня номинально чистого реактива CaO (марки ос.ч. 6-2) интенсивность полосы КЛ при 5,6 эВ коррелирует с концентрацией магния. Легирование же CaO магнием приводит к относительному уменьшению интенсивности в этой полосе и приросту интенсивности излучения в видимой и ближней УФ-областях спектра. Полученные результаты о поведении характеристик КЛ согласуются с результатами исследований ЭПР в CaO-Mg [30,31], где наблюдалась аналогичная корреляция между сигналами от Mg_{Ca}^+ , F_A^+ и F_{AA}^+ -центров (аксиальный F^+ -центр, пертурбированный двумя ионами Mg^{2+}) в зависимости от содержания магния в кристаллах CaO , выращенных в дуговом разряде.

Структура и свойства полос КЛ при 2,5-4 эВ нами подробно не исследованы, однако кажется правомерным связывать излучение при 3 эВ с рекомбинационной люминесценцией F^+ , F_A^+ , F_{AA}^+ -центров [31]. Полоса КЛ при 3,8 эВ с большой вероятностью обусловлена встроенным йодом, что согласуется с данными по люминесценции фосфоров CaO-Cl , CaO-F [36]. Определенное нами появление полосы при 3,8 эВ только в чистых кристаллах CaO (рис.9) согласуется с представлениями о весьма незначительной растворимости тяжелых галогенов в окислах [37].

В ы в о д ы

1. Изoeлектронная примесь серы в кристаллах MgO создает центры рекомбинации с излучением в области 5,6-5,7 эВ. Возбужденное состояние примесного центра образуется в результате последовательного захвата дырки и электрона, его время жизни 0,5 мкс. Значительная часть люминесценции при возбуждении электронным лучом обусловлена туннельной рекомбинацией электронов с мелких донорных уровней с дырками, локализованными на ионах серы.

2. Примесные изoeлектронные катионы со вторыми потенциалами ионизации, значительно превышающими потенциалы

ионизации ионов основного вещества могут образовывать центры излучательной рекомбинации в окислах щелочноземельных металлов (Be^{2+} в MgO , Mg^{2+} в CaO). Примесные ионы захватывают электроны короткодействующим потенциалом с последующим электростатическим связыванием дырок. Излучательная аннигиляция образовавшихся возбуждений дает полосы излучения при 6,3 эВ в MgO-Be и при 5,6 эВ в CaO-Mg .

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas D.G., Hopfield J.J. Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide. - *Phys.Rev.*, 1966, vol. 150, N 2, p.680-689.
2. Faulkner R.A. Toward a Theory of Isoelectronic Impurities in Semiconductors. - *Phys.Rev.*, 1968, vol.175, N 3, p.991-1009.
3. Dean P.J. Isoelectronic Traps in Semiconductors (experimental). - *J.Luminescence*, 1973, vol.7, N 1, p.51-78.
4. Baldereschi A. Theory of Isoelectronic Traps. - *J. Luminescence*, 1973, vol.7, N 1, p.79-91.
5. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. - М., 1978, т.2. 357 с.
6. Dean P.J. et al. Optical Properties of Excitons Bound to Neutral Acceptors in GaP. - *Phys.Rev.*, 1971, vol.4, N 6, p.1926-1944.
7. Ogino T., Aoki M. Photoluminescence in P-Doped GaN. - *Jap.J.Appl.Phys.*, 1979, vol.18, N 6, p.1049-1052.
8. Cuthbert J.D., Thomas D.G. Optical Properties of Tellurium as an Isoelectronic Trap in Cadmium Sulfide. - *J.Appl.Phys.*, 1968, vol.39, N 3, p.1573-1580.
9. Roessler D.M. Luminescence in Tellurium-Doped Cadmium Sulfide. - *J.Appl.Phys.*, 1970, vol.41, N 11, p.4586-4603.
10. Fukushima T., Shionoya S. Luminescence of Bound Excitons in Tellurium-Doped Zinc Sulfide Crystals. - *Jap. J.Appl.Phys.*, 1973, vol.12, N 4, p.549-556.

11. Monemar B., Lagerstedt O. Properties of VPE-grown GaN Doped with Al and Some Iron-Group Metals. - J.Appl.Phys., 1979, vol.50, N 10, p.6480-6491.
12. Валбис Я.А. Рентгенолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов с примесями тяжелых ионов галогидов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1965, № 2, с.63-67.
13. Schoemaker D., Kolopus J.L. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies of the $V_K Li^+$ Center in $KCl:Li^+$. - Phys.Rev. B, 1970, vol.2, N 4, p.1148-1159.
14. Панова А.Н., Ширан Н.В. О природе центров свечения в кристаллах $CaI(Na)$. - Оптика и спектроскопия, 1972, т.32, вып.1, с III-III4.
15. Луцки Ч.Б. и др. Электронные возбуждения и люминесценция окиси магния. - Труды ИФ АН СССР, 1977, № 47, с.59-92.
16. Sternheim M., Cohen E. Luminescence Decay Kinetics in $GaP:Bi$ and $GaP:N$. - Solid-State Electronics, 1978, vol.21, N 11/12, p.1343-1346.
17. Mackrodt W.C., Stewart R.F. Defect Properties of Ionic Solids: III. The Calculation of the Point-Defect Structure of Alkaline-Earth Oxides and CdO . - J.Phys. C, 1979, vol.12, p.5015-5036.
18. Janson J.L., Rachko Z.A. Nature of Impurity-Induced UV Luminescence of MgO Crystals. - Phys.status solidi,a, 1979, vol.53, N 1, p.121-126.
19. Lacis I.E., Valbis J.A. Vacuum-Ultraviolet Luminescence of Be-Doped MgO Epitaxial Layers. - Phys.status solidi,b, 1979, vol.95, N 1, p.K21-K26.
20. Лацис И.Э. Выращивание эпитаксиальных слоев окислов щелочноземельных металлов в малом зазоре. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1978, № 6, с.64-71.
21. Kapadia S.M., Leipold M.H. Grain Boundary Mobility in Anion Doped MgO . - In: Surfaces and Interfaces Glass and Ceramics. New York - London, 1974, p.385-410.
22. Gruber P.E. Growth of High Purity Magnesium Oxide Single Crystals by Chemical Vapor Transport Techniques. - J.Cryst.Growth, 1973, vol.18, N 1, p.94-98.
23. Abraham M.M., Butler C.T., Chen Y. Growth of High Purity and Doped Alkaline Earth Oxides: 1. MgO and CaO . - J.Chem.Phys., 1971, vol.55, N 8, p.3752-3756.

24. Шефер Х. Химические транспортные реакции. М., 1964. 189 с.
25. Валбис Я.А. и др. Краевая люминесценция экситонов в кристаллах MgO в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. - Письма в ЖЭТФ, 1975, т.22, вып.2, с.83-85.
26. Rachko Z.A., Valbis J.A. Luminescence of Free and Relaxed Excitons in MgO. -- Phys.status solidi, b, 1979, vol.93, N 1, p.161-167.
27. Михайлин В.В., Чернов С.П., Шепелев А.В. Экспериментальное исследование сред для ВУФ-лазеров с накачкой мощным рентгеновским синхротронным излучением. - Квантовая электроника, 1978, т.5, № 8, с.1759-1765.
28. Валбис Я.А., Лацис И.Э., Рачко З.А., Янсон Я.Л. Люминесценция монокристаллов окиси магния с примесью серы. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1979, № 6, с.117-119.
29. Куусман И.Л., Лийдья Г.Г., Луцкич Ч.Б. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах. - Труды ИФ АН ЭССР, 1976, № 46, с.5-80.
30. Voas J.F., Clark M.J., Pilbrow J.R. EPR Evidence for Mg⁺ Ions in CaO. - J.Phys.C, 1976, vol.9, p.4053-4056.
31. Hughes A.E., Pells G.P. Polarized Luminescence of F₂ Centres in CaO. - J.Phys.C, 1975, vol.8, N 21, p.3703-3709.
32. Phillips J.C. Cancellation Theorem for Isoelectronic Impurity Binding Energies. - Phys.Rev.Lett., 1969, vol. 22, N 7, p.285-287.
33. Свойства элементов. Под ред. Г.В.Самсонова. М., 1976, ч.1. Физические свойства. 599 с.
34. Abraham M.M. et.al. Stable {Li}⁰ Defects in MgO Single Crystals. - Phys.Rev.Lett., 1976, vol. 37, N 13, p.849-852.
35. Williams R.T. et.al. Kinetics of Radiative Recombination in Magnesium Oxide. - Phys.Rev.B., 1979, vol.20, N 4, p.1687-1699.

36. Кинк М.Ф., Парте Т.Э. Электронно-дырочные рекомбинационные процессы в кристаллофосфорах $A^{II}B^{VI}$, легированных элементами III и VII группы. - Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т.28, № 4, с.689-694.

37. Schäfer H., Odenbach H. Über den Einbau des Transportmittels Iod in Kristallen chemisch transportierte Stoffe. - Z.anorg.allg.Chemie, 1966, Bd.346, S.127-136.

Статья поступила 3 декабря 1980 года.

МЕХАНИЗМ ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РУБИНЕ

* Т.С.Бессонова, П.А.Кулис, Ю.Я.Пуранс, И.А.Тале

* НИИ ядерной физики МГУ им. М.В.Ломоносова
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Методами термоактивационной спектроскопии исследованы кинетика и параметры термостимулированных электронных релаксационных процессов в рубине в зависимости от концентрации ионов Cr^{3+} от $8 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ мас.%. Установлено, что в рубине осуществляются два конкурирующих механизма релаксационного процесса с преодолением активационного барьера: ионизация Cr -центров с образованием свободного носителя заряда и прыжковая миграция носителя по Cr -центрам. Определены параметры обоих механизмов - энергии активации, частотные факторы и функции распределения Cr -центров по энергиям активации и частотным факторам. Получены данные о неравномерном распределении ионов хрома в изученных кристаллах рубина.

В в е д е н и е

Несмотря на многочисленные исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ) кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см., напр., [1-3]), природа большинства дефектов, служащих центрами захвата в этом материале, изучена недостаточно. Обширную группу дефектов, для которых идентифицированы пики ТСЛ, составляют V -центры, в состав которых входят катионные вакансии [2]. В неактивированных кристаллах при температурах выше 300 К ТСЛ обусловлена освобождением дырок из V -центров различного типа [2,4]. При введении хрома в кристаллы на кривых ТСЛ появляется пик при 600 К, который по мере увеличения концентрации примеси начинает доминировать над всеми остальными [5,6]. Спектр свечения этого пика соответствует излучению Cr^{3+} -центров, т. е. конечным результатом реком-

бинации является возбужденное состояние ионов хрома, которые релаксируют в основное с испусканием квантов света в R-полосе при 1,78 эВ. Таким образом, было установлено, что ионы хрома являются как центрами захвата для носителей заряда, высвобождающихся при ~600 К, так и центрами их рекомбинации. По данным ЭПР, акустического парамагнитного резонанса и других исследований в облученных кристаллах рубина, кроме ионов Cr^{3+} , присутствуют ионы Cr^{2+} и Cr^{4+} , возникающие в результате захвата электронов и дырок изоморфно замещающим алюминий трехвалентным хромом [7-10]. Однако в последние годы рядом авторов (см., напр., [11,12]) высказываются сомнения относительно того, что захват зарядов центрами хрома сопровождается изменением его валентности. Кроме того, нельзя считать установленным знак носителей, освобождающихся в пике при 600 К. Вместе с тем был обнаружен ряд интересных особенностей, которые свойственны Cr-центрам и которые проявляются при изменении количества хрома в рубине. Так, если при малых концентрациях ионов Cr^{3+} (до ~0,01 мас.%) светосумма основного пика ТСЛ при 600 К растет с увеличением концентрации примеси, то при больших концентрациях светосумма этого пика падает, а значительная часть всей светосуммы начинает высвечиваться в интервале температур до 600 К [6]. Причем трансформация кривых ТСЛ обусловлена не какими-то побочными факторами (другими примесями или дефектами), а вызвана именно увеличением концентрации примеси хрома, поскольку процессы захвата и рекомбинации носителей заряда в образцах с большой концентрацией примеси происходят на ионах хрома так же, как и в кристаллах с малой концентрацией примеси [6,13]. Этот экспериментальный факт говорит о наличии эффекта снижения энергии активации центров захвата, детальному изучению которого была посвящена наша работа. В настоящей публикации с привлечением метода фракционного термовысвечивания (ФТВ) рассматривается механизм электронно-дырочных рекомбинационных процессов в зависимости от концентрации примеси хрома

в рубине, а также определены энергии активации и частотные факторы релаксационного процесса с участием примеси хрома. Ниже мы будем полагать, что ТСЛ в рубине обусловлена освобождением дырок с Cr^{4+} -центров и их рекомбинацией с Cr^{2+} -центрами. Экспериментальные доказательства этого предположения будут рассмотрены нами в дальнейших работах о

Образцы и методика

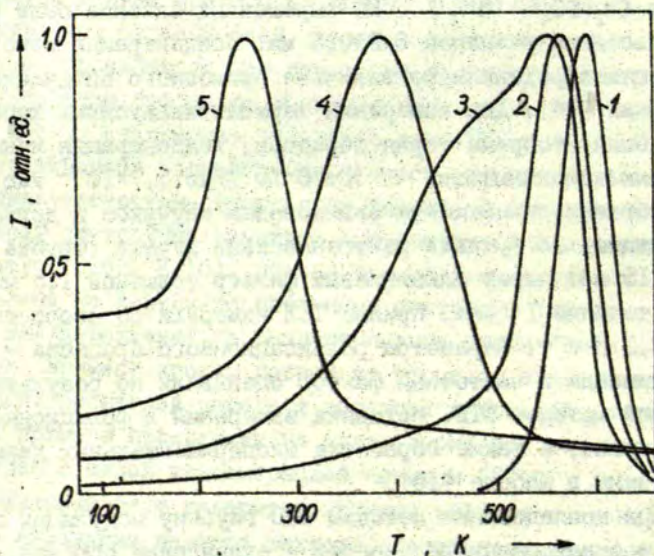
Кристаллы рубина были синтезированы методом Вернейля и термохимически обработаны в вакууме (2220 K , 10^5 с , 10^{-3} Па), причем примесь хрома в исходный материал была введена в виде соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Из выращенных слитков были вырезаны пластинки размером $6 \times 6 \times 0,5 \text{ мм}$. Концентрацию ионов в образцах определяли по величине примесного оптического поглощения [14]. Для измерения термоактивационных характеристик была отобрана серия образцов, концентрация ионов Cr^{3+} в которых составляла от $8 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ мас.}\%$.

Образцы, приклеенные силиконовым каучуком к держателю в криостате, возбуждали рентгеновскими лучами (трубка ВСВ2-В, 45 кВ, 15 мА) через алюминиевый фильтр толщиной 1,5 мм при 80 К в течение 1 часа. Кривые ТСЛ измеряли со скоростью нагрева $0,1 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$. Параметры релаксационного процесса - энергию активации и частотный фактор оценивали по результатам измерений методом ФТВ. Методика измерений в фракционном режиме нагрева, а также обработка экспериментальных данных рассмотрены в работе [15].

При исследовании методом ФТВ глубины модуляции по температуре в каждом цикле нагрев \rightarrow охлаждение образца, а также прирост максимальной температуры образца от цикла к циклу выбирали пропорциональными абсолютной температуре образца, т.е. осуществляли нелинейный закон термического стимулирования во времени равный $dT/dt = aT$.

Результаты

Для всех исследованных образцов интенсивность пиков ТСЛ, характерных для неактивированных кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3,4], пренебрежимо мала: пики практически незаметны (рис.1). В образцах с небольшой концентрацией ионов Cr^{3+} от $8 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$ мас. % основная светосумма высвечивается в пике ТСЛ при 600 К, который будем считать обусловленным освобождением электронов с Cr -центров. Однако даже при минимальной концентрации примеси некоторая часть светосуммы высвечивается уже во время нагрева образца от температуры возбуждения (в данном случае 80 К) до температуры основного пика. Назовем этот процесс низкотемпературной ТСЛ рубина. С повы-

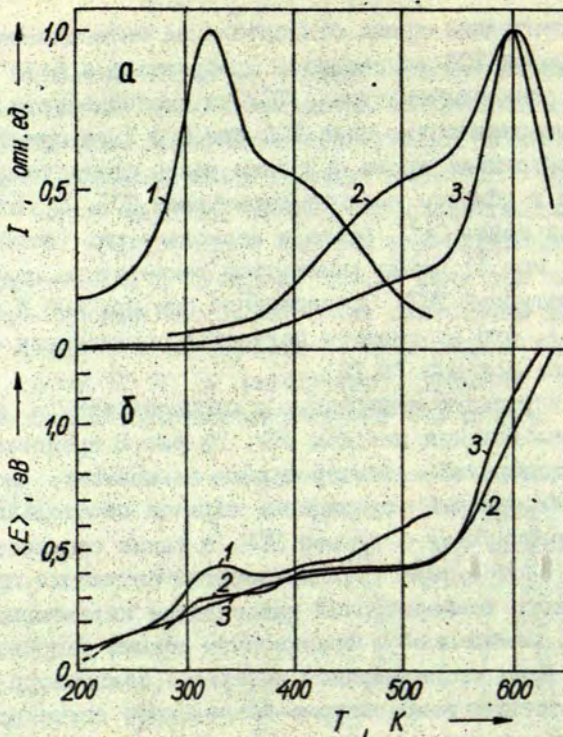


Р и с. 1. Кривые ТСЛ рубина, возбужденного при 80 К рентгеновскими лучами, с различной концентрацией ионов Cr^{3+} в мас. %:

1 - $8 \cdot 10^{-4}$; 2 - $3,7 \cdot 10^{-2}$; 3 - $4,6 \cdot 10^{-2}$; 4 - $9 \cdot 10^{-2}$; 5 - $1,7 \cdot 10^{-1}$.

шением концентрации хрома относительная интенсивность низкотемпературной ТСЛ возрастает. В образце с $4,6 \cdot 10^{-2}$ мас.% ионов Cr^{3+} низкотемпературная ТСЛ по интенсивности сравнивается с интенсивностью пика ТСЛ при 600 К, а при более высоких концентрациях хрома основная часть светосуммы уже сосредоточена в области низкотемпературной ТСЛ. С увеличением концентрации ионов Cr^{3+} всего в несколько раз (от $4,6 \cdot 10^{-2}$ до $1,7 \cdot 10^{-1}$ мас.%) резко понижается температура максимума низкотемпературной ТСЛ. Одновременно пик при 600 К подавляется (рис. 1). Эти результаты полностью согласуются с полученными ранее данными [6, 13].

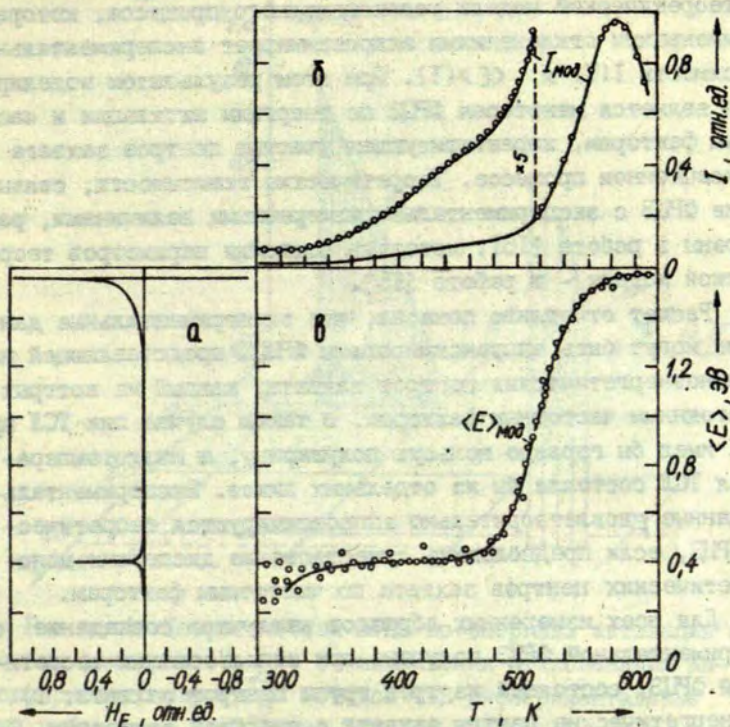
Дополнительную информацию о процессе отжига Cr-центров дали исследования методом ФТВ. На рис. 2 представлены результаты измерений - температурная зависимость высвеченной в каждом цикле нагрев - охлаждение образца парциальной светосуммы I, коррелирующая с кривой ТСЛ, а также соответствующие парциальным светосуммам средние энергии активации процесса $\langle E \rangle$. Характер температурной зависимости интенсивности люминесценции, измеренной в фракционном режиме нагрева, показал, что во всем исследованном интервале температур в образцах присутствует температурно-независимое свечение - туннельная люминесценция, наличие которой необходимо учитывать при оценке средних энергий активации (см. [15]). Пик ТСЛ при 600 К характеризуется средней энергией активации $\langle E \rangle = 1,59$ эВ. Температурная зависимость средней энергии активации ниже 500 К характеризуется двумя областями: интервал температур от температуры возбуждения (80 К) до ~ 300 К, в котором средняя энергия активации монотонно растет, и интервал от ~ 300 до ~ 500 К, в котором средняя энергия активации практически не меняется. Экспериментальные результаты показывают, что в зависимости от концентрации ионов хрома меняется интервал температур высвечивания запасенной светосуммы, но температурная зависимость средней энергии активации остается одинаковой при любых концентрациях ионов хрома. Следовательно, относительный вклад центров захвата,



Р и с. 2. Температурные зависимости высвеченной в цикле ФТВ парциальной светосуммы (а) и средней энергии активации (б) рубина, возбужденного при 80 К рентгеновскими лучами, с различной концентрацией ионов Cr^{3+} в мас. %:

1 - $1,4 \cdot 10^{-2}$; 2 - $4,6 \cdot 10^{-2}$; 3 - $9 \cdot 10^{-2}$.

характеризующихся определенной энергией активации и частотным фактором, может быть различным в зависимости от концентрации примеси, но сами параметры центров захвата при различных концентрациях ионов хрома остаются неизменными.



Р и с. 3. Спектр ФТВ рубина с $3,7 \cdot 10^{-2}$ мас. % ионов Cr^{3+} , возбужденного рентгеновскими лучами при 250 К.

а - ФРЦЗ по энергиям активации (H_E); б - температурные зависимости высвеченной в цикле ФТВ парциальной светосуммы по результатам эксперимента (I) и расчета модели (I_{mod}); в - температурные зависимости средней энергии активации по результатам эксперимента ($\langle E \rangle$) и расчета модели ($\langle E_{mod} \rangle$).

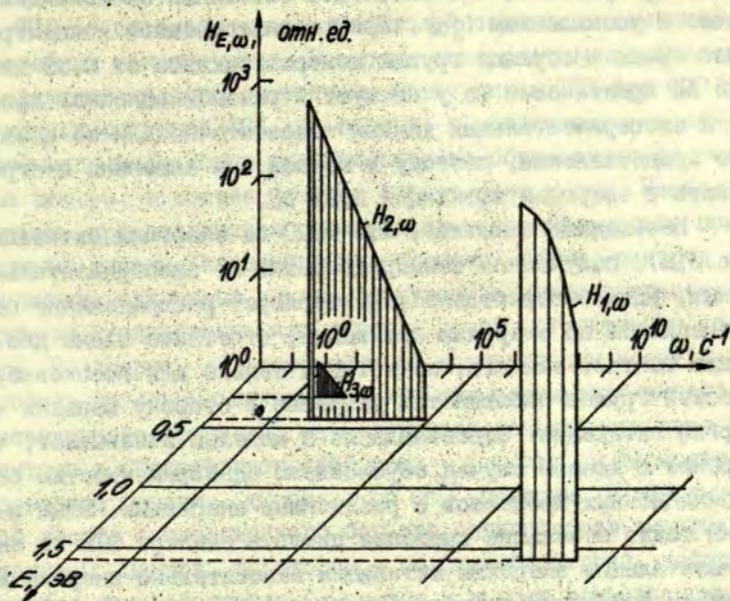
На рис.3 для образца с $3,7 \cdot 10^{-2}$ мас. % ионов Cr^{3+} показаны спектры ФТВ. Функция распределения центров захвата (ФРЦЗ) H_E по энергиям активации $\langle E \rangle$ (рис.3,а), экспериментально измеренные зависимости $I(T)$ (рис.3,б) и $\langle E \rangle(T)$ (рис.3,в), а также результаты расчета парциальной светосум-

мы $I_{\text{мод}}(T)$ и средней энергии активации $\langle E \rangle_{\text{мод}}(T)$ для такой теоретической модели релаксационного процесса, которая с наименьшими отклонениями аппроксимирует экспериментальные зависимости $I(T)$ и $\langle E \rangle(T)$. При этом результатом моделирования является некоторая ФРЦЗ по энергиям активации и частотным факторам, характеризующая участие центров захвата в релаксационном процессе. Теоретические зависимости, связывающие ФРЦЗ с экспериментально измеренными величинами, рассмотрены в работе [16], методика подгонки параметров теоретической модели - в работе [15].

Расчет отчетливо показал, что экспериментальные данные не могут быть аппроксимированы ФРЦЗ, представляющей набор моноэнергетических центров захвата, каждый из которых с постоянным частотным фактором. В таком случае пик ТСЛ при 600 К имел бы гораздо меньшую полуширину, а низкотемпературная ТСЛ состояла бы из отдельных пиков. Экспериментальные данные удовлетворительно аппроксимируются теоретической ФРЦЗ, если предположить существование дисперсии моноэнергетических центров захвата по частотным факторам.

Для всех измеренных образцов наилучшее совпадение с экспериментальной ФРЦЗ получено при использовании теоретической ФРЦЗ, состоящей из трех групп центров захвата: 1) моноэнергетические центры захвата с энергией активации 1,63 эВ, непрерывно распределенные по частотным факторам в пределах от $2,4 \cdot 10^{11}$ до $1,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, т. е. $\omega_{\text{макс}}/\omega_{\text{мин}} \sim 6 \cdot 10^1$; 2) моноэнергетические центры захвата с энергией активации 0,42 эВ, непрерывно распределенные по частотным факторам в пределах от 7,5 до $4,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, т. е. $\omega_{\text{макс}}/\omega_{\text{мин}} \sim 6 \cdot 10^3$; 3) центры захвата, непрерывно распределенные по энергиям активации в пределах от 0,08 до 0,36 эВ. При этом в зависимости от концентрации ионов Cr^{3+} в образце меняется лишь форма ФРЦЗ.

ФРЦЗ по энергиям активации и частотным факторам, лучше всего аппроксимирующая экспериментальные $I(T)$ и $\langle E \rangle(T)$, для образца с $3,7 \cdot 10^{-2}$ мас. % ионов Cr^{3+} представлена на рис. 4. Вид $I(T)$ при температуре 600 К в основном определя-



Р и с. 4. Теоретическая ФРЦ по энергиям активации и частотным факторам ($H_{E, \omega}$), с наименьшими отклонениями аппроксимирующая полученные методом ФТВ экспериментальные данные рубина с $3,7 \cdot 10^{-2}$ мас. % ионов Cr^{3+} ;

$H_{1, \omega}$ для центров захвата с $E = 1,63$ эВ и $\omega = 2,4 \cdot 10^{11} - 1,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$; $H_{2, \omega}$ для центров захвата с $E = 0,42$ эВ и $\omega = 7,5 - 4,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$; $H_{3, \omega}$ для центров захвата с $E = 0,25$ эВ и $\omega = 7,5 - 2 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$.

ются центрами захвата с энергией активации 1,63 эВ. Наилучшая аппроксимация получена при сравнительно равномерном распределении центров захвата по частотным факторам - имеется "хвост" состояний в стороне больших частотных факторов. Низкотемпературная ТСЛ, наоборот, обусловлена центрами захвата, концентрация которых резко увеличивается с уменьшением частотного фактора, и наилучшая аппроксимация по-

лучена при условии, что плотность состояний экспоненциально растёт с уменьшением $\lg \omega$. При рассматриваемой концентрации ионов хрома в образце группы центров захвата от 0,08 до 0,35 эВ практически не участвуют в рекомбинационном процессе, и экспериментальных данных недостаточно для ее адекватного представления, поэтому в модели она заменена центрами захвата с энергией активации 0,25 эВ.

Необходимо отметить, что ФРЦЗ по энергиям активации (рис.3,а), полученная непосредственно из экспериментальных данных, удовлетворительно характеризует распределение центров захвата по энергиям активации; отчетливо видны две группы центров захвата, из которых только для высокоэнергетической группы наблюдается уширение в сторону меньших энергий активации. Сопоставление с моделью показывает, что уширение в данном случае обусловлено одновременностью рекомбинационных процессов с различными энергиями. Этим вызваны также небольшие смещения пиков в спектре ФТВ по экспериментальным энергиям активации относительно энергий активации, оцененных по результатам расчета модели (соответственно 1,59 и 1,63 эВ). Уменьшение с ростом температуры так называемого экспериментального частотного фактора (см. [16]), оцененного непосредственно по результатам измерений без модельного расчета, также отчетливо указывает на наличие дисперсии по частотным факторам как в пределах пика ТСЛ при 600 К, так и в области низкотемпературной ТСЛ. Эти данные подтверждают обоснованность выбранной теоретической модели ФРЦЗ.

Обсуждение

Как следует из экспериментальных данных, при увеличении концентрации примеси полная высвеченная светосумма в рубине перераспределяется в пользу низкотемпературной ТСЛ. Более того, при концентрациях ионов Cr^{3+} , превышающих 0,1 мас.%, пик ТСЛ при 600 К не наблюдается. Как было отме-

чено во введении, и пик ТСЛ при 600 К, и низкотемпературная часть ТСЛ обусловлены уходом носителей заряда из центров, образованных ионами хрома. Возможны альтернативные объяснения перераспределения светосуммы между пиком ТСЛ при 600 К и низкотемпературной ТСЛ. Во-первых, в зависимости от концентрации примеси могут преимущественно образовываться различные центры, в состав которых входят ионы хрома. Наиболее вероятным представляется преимущественное образование при достаточно высоких концентрациях примеси парных центров хрома вместо одиночных или же конкуренция между встраиванием примеси изолированно или рядом с другим структурным дефектом. Во-вторых, в зависимости от концентрации могут конкурировать различные микромеханизмы термостимулированного релаксационного процесса: термостимулированная ионизация Cr-центров с образованием свободных дырок и термостимулированные прыжки дырок по Cr³⁺-центрам. В первом случае высота активационного барьера определяется энергией ионизации Cr-центра, во втором - половиной энергии, которая выделяется при релаксации Cr-центра к новому равновесному состоянию после локализации дырки на ионе Cr³⁺.

Обе возможности допускают наличие весьма различных энергий активации. Вполне возможными для механизма ионизации центров захвата являются существенные различия и в частотном факторе процесса для различных групп центров захвата, а также весьма малые численные значения этого фактора. Предположением об ионизационном микромеханизме рекомбинационного процесса, однако, нельзя объяснить другие особенности низкотемпературной ТСЛ. Действительно, низкотемпературная ТСЛ обусловлена процессом с чрезвычайно большой дисперсией по частотным факторам, достигающей величины не менее $6 \cdot 10^3$ при постоянной энергии активации. Кроме того, низкотемпературная ТСЛ характеризуется резкой концентрационной зависимостью частотного фактора рекомбинационного процесса, выражающегося в преимущественном сдвиге максимума низкотемпературной ТСЛ при неизменной энергии активации. Увеличение концентрации ионов Cr³⁺ в рубине всего

лишь в 4 раза приводит к возрастанию частотного фактора для наиболее вероятного рекомбинационного процесса более чем на 3 порядка. Наблюдаемая резкая концентрационная зависимость вероятности преодоления активационного барьера является основным признаком прыжкового механизма миграции носителя по примесным состояниям в легированных полупроводниках. Это, очевидно, относится также к материалам с широкой запрещенной зоной.

Таким образом, наши данные показывают, что низкотемпературная ТСЛ в рубине обусловлена рекомбинационным процессом, представляющим собой прыжковую миграцию носителей по Cr^{3+} -центрам и заканчивающимся излучательной рекомбинацией на Cr -центрах. Имеющиеся данные не позволяют сказать, происходит ли рекомбинация в результате многократных прыжков носителей по Cr^{3+} -центрам, имеет место диффузионно-контролируемый процесс, или же центры захвата и центры рекомбинации располагаются преимущественно попарно и для рекомбинации достаточно одного прыжка. Следует отметить, что в первом случае процесс представляет собой некоторый аналог процессов, рассматриваемых перколяционной моделью протекания. Ввиду того, что расстояния между ионами на пути миграции носителя меняются, а вероятность прыжка экспоненциально зависит от расстояния, кинетика такого рекомбинационного процесса в основном будет определяться звеном с наименьшей вероятностью прыжка и как по кинетике, так и по величине частотного фактора не будет заметно отличаться от парной прыжковой рекомбинации. Можно, однако, ожидать, что дополнительную информацию о прыжковом механизме миграции-рекомбинации могут дать исследования кинетики туннельной люминесценции, имеющей место во всех исследованных кристаллах рубина.

Пик ТСЛ при 60С К, по-видимому, обусловлен ионизацией Cr -центров с образованием свободных носителей. На это указывает характерная для зонных рекомбинационных процессов величина частотного фактора, относительно небольшая дисперсия процесса по частотным факторам, которая вполне

может быть объяснена вариациями в вероятности повторного захвата по сравнению с вероятностью рекомбинации. Кроме того, величина частотного фактора рассматриваемого процесса одинакова в образцах с разной концентрацией хрома. Но самое важное - в этом пике сосредоточена практически вся светосумма именно при небольших концентрациях примеси, когда прыжковый механизм миграции является маловероятным.

Как следует из результатов расчета модели, соответствующая прыжковому механизму рекомбинации ФРЦЗ представляет собой континуальное распределение по частотным факторам. При этом плотность состояний экспоненциально растет с уменьшением логарифма частотного фактора. Как известно, частотный фактор для прыжка между двумя локализованными электронными состояниями пропорционален интегралу перекрытия электронных волновых функций начального и конечного состояний и экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между дефектами [17]. (Асимптотика волновой функции в хорошем приближении описывается зависимостью $\Psi \sim \exp(-r/r_0)$, где r_0 - половина радиуса Бора данного дефекта.) Таким образом, кинетический параметр $lg \omega$ однозначно связан со взаимным расстоянием участвующих в прыжковой миграции ионов хрома, и можно от ФРЦЗ по частотным факторам переходить к ФРЦЗ по междефектным расстояниям.

Обращает на себя внимание тот факт, что экспоненциальная ФРЦЗ по междефектным расстояниям, оцененная непосредственно по экспериментальным результатам, существенно отличается от той, которая образуется при хаотическом распределении примеси по объему твердого тела. Действительно, при некоррелированном распределении примеси вероятность нахождения ближайшего соседа на расстоянии r (r - малое) выражается соотношением $P \sim 4\pi r^2 N dr$, где N - концентрация примеси. Можно показать, что такой зависимостью невозможно аппроксимировать экспоненциальную зависимость плотности локальных состояний от междефектного расстояния.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в исследованных образцах ионы хрома встраиваются в решетку корунда взаимно коррелированно. Можно полагать, что при этом существует некоторое выделенное расстояние между ионами хрома (оно отличается от статистически наиболее вероятного расстояния), а вероятность встретить пару ионов, расположенных ближе этого выделенного расстояния, экспоненциально уменьшается с уменьшением междефектного расстояния. Такое распределение, например, может возникнуть, если вероятность отклонения от выделенного наивероятнейшего междефектного расстояния описывается гауссовой функцией распределения. Отметим, что возможность осуществления коррелированного распределения ионов хрома в рубине вытекает также из непосредственных исследований неоднородного уширения линий ЭПР ионов Cr^{3+} [18].

Причины коррелированного встраивания ионов хрома в решетку Al_2O_3 , зависимость их распределения по междефектным расстояниям от условий приготовления шихты, выращивания кристаллов и термохимической обработки - все это интересные проблемы, которые могут быть изучены при помощи методов термоактивационной спектроскопии.

В ы в о д ы

1. В рубине с концентрацией ионов Cr^{3+} от $8 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-1}$ мас.% термостимулированный рекомбинационный процесс осуществляется двумя микромеханизмами. В кристаллах с относительно небольшой концентрацией ионов Cr^{3+} (до 10^{-2} мас.%) доминирует традиционная термоактивационная ионизация Cr-центров с образованием свободных носителей заряда; процесс характеризуется энергией активации 1,63 эВ и частотным фактором в пределах от $2,4 \cdot 10^{11}$ до $1,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. В образцах с концентрацией ионов Cr^{3+} , превышающей 10^{-2} мас.%, доминирует термоактивационная прыжковая миграция носителей заряда по ионам Cr^{3+} , заканчивающаяся излучательной рекомбинацией

на Cr-центрах. Не исключено, что процесс ограничен преимущественно одним прыжком в парах $\{Cr^{2+}, Cr^{4+}\}$. Прыжковый механизм характеризуется энергией активации 0,42 эВ и частотным фактором в пределах от 7,5 до $4,3 \cdot 10^4$ с⁻¹.

2. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ионы Cr³⁺ в исследованных кристаллах встраиваются в решетку неравномерно; существует некоторое выделенное междофектное расстояние, отличающееся от статистически наиболее вероятного расстояния.

Авторы выражают глубокую благодарность В.Я.Хаймову-Малькову за постановку задачи, Е.М.Акуленок за помощь в изготовлении образцов для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cooke D.W., Roberts H.E., Alexander C.H. Thermoluminescence and Emission Spectra of UV-Grade Al₂O₃ from 90 to 500 K. - J.Appl.Phys., 1978, vol.49, p.3451-3457.

2. Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H. Optical and ESR Studies of Hole Centers in Irradiated Al₂O₃. - Phys. status solidi, a, 1977, vol.39, p.669-674.

3. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Valbis J.A. Recombination Luminescence in Single Crystal Al₂O₃. - Phys. status solidi, a, 1979, vol.53, p.113-119.

4. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Valbis J.A. On the Mechanism of the Recombination Luminescence of α-Al₂O₃. - Phys. status solidi, a, 1980, vol.58, p.225-229.

5. Niklas A., Skujak B. Thermoluminescence of Ruby Crystals Colored by X-Rays. - Acta Phys. Pol., 1975, vol.A48, p.291-305.

6. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Собко А.И., Хаймов-Мальков В.Я. Концентрационная зависимость радиационно-оптических эффектов в рубине. - Ж.прикл.спектроскопии, 1977, т.27, с.238-243.

7. Bates C.A., Dixon J.M. Jahn - Teller Theory of Cr²⁺ in Corundum. - J.Phys.C., 1969, vol.2, p.2209-2224.

8. Anderson R.S., Brabin-Smith R.G., Rampton V.W. The Acoustic Paramagnetic Resonance of X-Irradiated Ruby. - J. Phys.C., 1970, vol.3, p.2379-2386.
9. Goer A.M. de. Etude De Ions Des Metaux De Transition Dans Al_2O_3 : A L'Aide De Mesures De Conductibilite Thermique A Basses Temperatures. - J.Phys. (France), 1969, vol.30, p.389-400.
10. Архангельский Г.Е. Неизоструктурные парамагнитные центры в одноактивированных кристаллофосфорах. - В кн.: Центры люминесценции в кристаллах. Труды Физ.ин-та АН СССР, 1974, т.79, с.64-107.
11. Pontnau J., Adde R. Crystalline Field Parameters of Cr^{2+} and Cr^{4+} in Corundum. - J.Phys. (France), 1976, vol.37, p.603-610.
12. Brown M.A., Robach Y. Low-Temperature Ultraviolet Bleaching of γ -Irradiated Ruby. - J.Phys.C., 1978, vol.11, p.4623-4633.
13. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Хаимов-Мальков В.Я. Термовысвечивание кристаллов корунда после облучения при низких температурах. - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1980, т.16, с.1961-1965.
14. Грум-Гржимайло С.В., Ченцова Л.Г., Шнырев Г.Д. Определение концентрации Cr^{3+} в стержневых кристаллах рубина по спектрам поглощения. - В кн.: Методы и приборы для контроля качества кристаллов рубина. М., 1968, с.50-54.
15. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1981, т.45, с.245-252.
16. Tale I.A. Theory and Practice of Fractional Glow Technique. - Exoelectron Emission and Applications with International Symposium. Proceedings. 1979, Ahrenshoop, p.1, p.48-50.
17. Rice S.A., Pilling M. Tunneling Reactions of Solvated Electrons in Liquids and Glasses. - Progress in Reaction Kinetics, 1978, vol.9, p.93-193.
18. Kirkby C.G., Thorp J.S. Analysis of the EPR Spectrum of Ruby Using Variance Techniques. - J.Appl.Phys., 1967, vol.38, p.1985-1986.

Статья поступила 23 июня 1980 года.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ И $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ И.Я. Круминьш, В.Е. Гравер, В.Э. Зирап
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

При рентгеновском возбуждении неактивированных кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющих разное происхождение и предьсторий, измерены в интервале 80-500 К кривые термо-стимулированной люминесценции (ТСЛ), спектры ТСЛ и рентгенолюминесценции (РЛ) от 2 до 6 эВ. Спектры РЛ разложены на элементарные полосы (гауссианы). Обсуждаются различия в кривых ТСЛ разных образцов и длинноволновое смещение спектров ТСЛ по отношению к спектрам РЛ для каждого образца. Температурное смещение полос в длинноволновую сторону в спектрах РЛ кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ объясняется делокализацией автолокализованных экситонов, вероятно, при 180-200 К.

В в е д е н и е

Кристаллы лейкосапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) являются общепризнанными матрицами для твердотельных лазеров. Оба эти материала обладают также высокой радиационной стойкостью. Ввиду спроса на лазерную технику в этих материалах хорошо изучена спектроскопия примесных (активаторных) ионов, однако собственные дефекты самой кристаллической решетки до сих пор изучены сравнительно слабо.

Значительный прогресс в познании структурных дефектов в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ был достигнут в последнее десятилетие, особенно в последние годы, когда сперва были установлены модели дырочных центров V^{2-} , V^- и V_{OH}^- в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1-3], а вслед за ними была определена природа центров окраски, возникающих при нейтронном облучении $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и дающих полосы поглощения при 6,1; 5,4 и 4,8 эВ

[4]. Кроуфорд с сотрудниками подробно изучили эти полосы и выявили их принадлежность к электронным центрам окраски [5,6]. Расшифровке моделей центров, создающих данные полосы поглощения, способствовали эксперименты по термохимической обработке кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в восстановительных условиях [7-II]. Более подробное изучение фототермического обесцвечивания этих полос и люминесценции, возбуждаемой в них, позволило установить, что полосы поглощения при 4,8 и 5,4 эВ связаны с F^+ -центром (один электрон, захваченный анионной вакансией) и возбуждение в них вызывает люминесценцию F^+ -центров при 3,8 эВ [6,9,12], а поглощение при 6,1 эВ вызвано F^- -центром (два электрона, захваченных анионной вакансией) и ему соответствует люминесценция при 3,0 эВ [10, II]. Оптическая стимуляция в полосах поглощения F^- и F^+ -центров позволяет преобразовывать F^- в F^+ -центры и обратно [5]. Подсветка в полосе 6,1 эВ вызывает ионизацию F^- -центров и при этом наблюдается фотопроводимость [10].

Исследования поглощения в ВУФ-области спектра [13] показывают, что протонное и гамма-облучение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наводят только слабые полосы выше 6 эВ; полосу поглощения при 7,0 эВ в необлученных кристаллах авторы приписывают анионным вакансиям (α -центрам). В работе [14] край фундаментального поглощения и пик экситонного поглощения в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ даны при 8,5 и 9,25 эВ, соответственно. Ширина запрещенной зоны оценивается в 9,35 эВ. При возбуждении в экситонной полосе поглощения возникает "самоактивированная" люминесценция при 7,5 эВ, возможно, связанная с автолокализованными экситонами [14].

Для иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) [14] край фундаментального поглощения, максимум экситонного поглощения и ширина запрещенной зоны определены при 6,4; 7,3 и 8,0 эВ, соответственно. Предполагается, что люминесценция автолокализованных экситонов наблюдается при 4,0 и 4,7 эВ, однако следует отметить, что данные в пользу автолокализации экситонов (ниже 200 К) в широкощелевых оксидных кристаллах получены только для кристаллов Y_2O_3 . В кристаллах ИАГ мо-

Объекты и методика исследования

Исследовались преднамеренно неактивированные кристаллы ИАГ, выращенные в разных лабораториях СССР, а также неактивированный кристалл лейкосапфира. Кристалл ИАГ-А выращен в США. Образцы ИАГ-В и ИАГ-Г вырезаны из одного кристалла, однако ИАГ-В неотожжен, а ИАГ-Г отожжен. Образцы приготавливались в виде отполированных плоскопараллельных пластинок толщиной 0,5-0,8 мм и площадью 50-100 мм².

Кривые ТСЛ и спектры ТСЛ измерялись одновременно на полуавтоматизированной установке с двумя ФЭУ-106. Одним ФЭУ регистрировалась интегральная ТСЛ, а другим - через монохроматор МДР-2 спектры ТСЛ. Потом спектры исправлялись на изменение интенсивности интегральной ТСЛ во времени. Скорость нагрева образца при измерении ТСЛ составляла 0,1 К/с. Спектры РЛ измерялись, начиная с высоких температур, чтобы ограничить влияние ТСЛ. Рентгеновское возбуждение осуществлялась, используя трубку БСВ-2 с вольфрамовым анодом в режиме 50 кВ, 10 мА. Спектры РЛ оказались неэлементарными, поэтому была предпринята попытка разложить их на элементарные гауссианы, варьируя на ЭВМ амплитуду, полуширину и положение максимума элементарных пиков и подгоняя суммарную кривую под экспериментальную до наилучшего визуального совпадения.

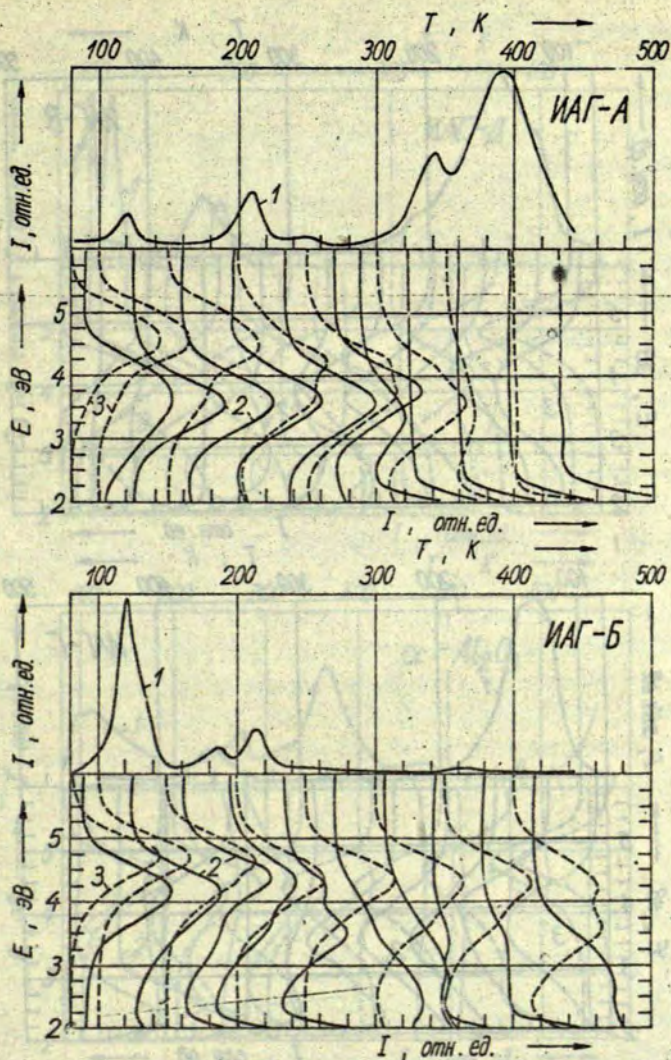
Результаты и обсуждение

На рис. 1, 2 и 3 представлены кривые ТСЛ, спектры ТСЛ и спектры РЛ для кристаллов ИАГ разного происхождения и предьстории, а также для кристалла лейкосапфира. Сопоставление кривых ТСЛ для разных образцов показывает, что кривые ТСЛ существенно меняются от образца к образцу и очень чувствительны к предьстории образца. Общим у всех образцов ИАГ можно выделить пики ТСЛ со следующими температурами максимума $T_m \approx 120$ К, 210 К, и 360 К, хотя относительная

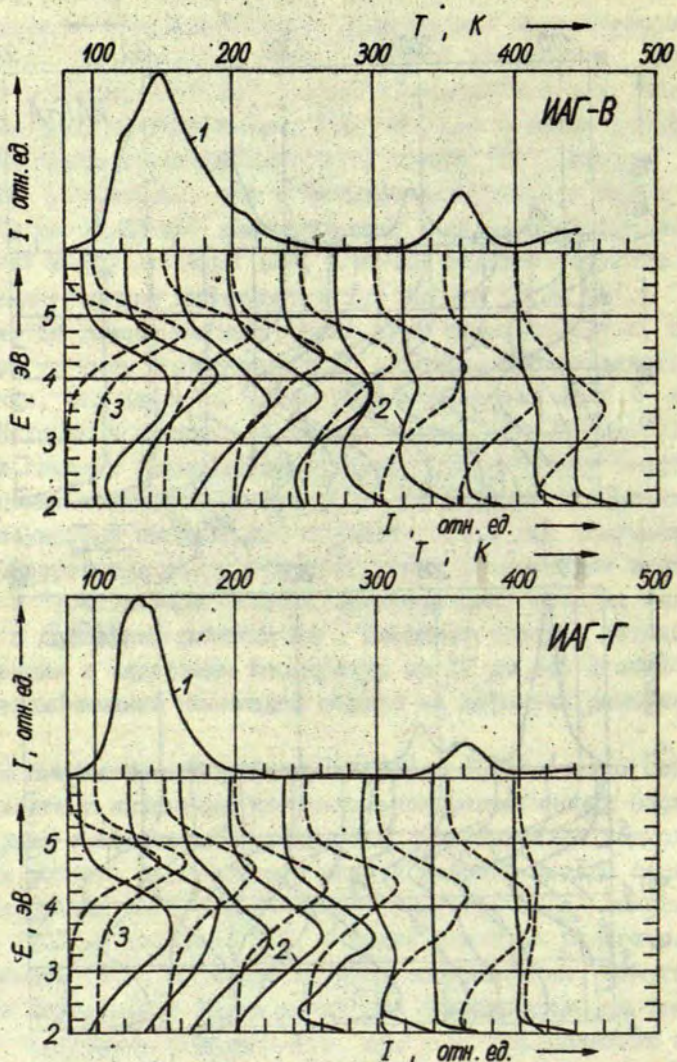
дели собственных дефектов пока не установлены, хотя некоторые попытки термохимического окрашивания были предприняты [15,16]. Представляет интерес полоса поглощения при 365-370 нм (3,35-3,39 эВ), которая наблюдается как после термохимического окрашивания [15,16], так и после нейтронного облучения и соответствующего отжига [17]. Авторы работы [17] установили, что в нейтронно-облученном ИАГ в полосе 380 нм (3,26 эВ) люминесценция возбуждается при 420 нм (2,95 эВ) и 560 нм (2,21 эВ), а после соответствующего отжига люминесценция наблюдается при 400 нм (3,44 эВ). Это объясняется созданием нейтронами двух типов дефектов, которые могут быть превращены друг в друга. Представляется вероятным, что здесь мы имеем дело с центрами типа F и F⁺.

Наличие в номинально чистых кристаллах ИАГ дефектов решетки создает конкурирующий фактор при передаче энергии возбуждения активаторным центрам. Это явление при электронном возбуждении исследовано в работе [18], где получена четкая корреляция между температурными изменениями активаторной и "собственной" катодоллюминесценции, которая связывается с дефектами решетки ИАГ. Смещение спектра катодоллюминесценции в интервале температур от 12 до 445 К объясняется рекомбинацией носителей заряда на дефектах решетки ИАГ.

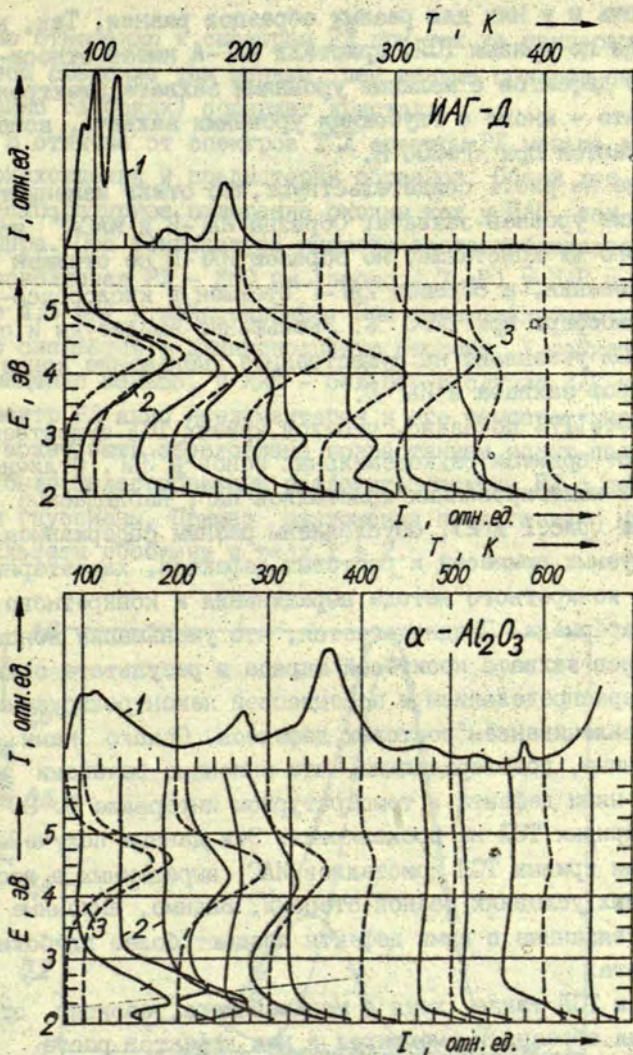
Целью настоящей работы ставилось исследование центров захвата и механизма излучательной рекомбинации носителей заряда в номинально чистых ИАГ. Как наиболее подходящие для решения поставленной задачи выбраны методы синхронного измерения интегральной термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и спектров ТСЛ, а также спектров рентгенолюминесценции (РЛ), их температурных зависимостей. Рентгеновское возбуждение имеет некоторое преимущество по сравнению с электронным облучением, так как обуславливает более равномерное объемное возбуждение кристалла.



Р и с. 1. Нормированные кривые ТСЛ (1), спектров ТСЛ (2) и спектров РЛ в зависимости от температуры (3) неактивированных кристаллов ИАГ разного происхождения и пред- истории.



Р и с. 2. Нормированные кривые ТСЛ (1), спектров ТСЛ (2) и спектров РЛ (3) кристаллов ИАГ разной предистории (неотожженный - верхний рис., отожженный - нижний рис.).



Р и с. 3. Нормированные кривые ТСЛ (1), спектров ТСЛ (2) и спектров РЛ (3) кристалла ИАГ и лейкосапфира.

интенсивность и у них для разных образцов разная. Так, например, судя по кривым ТСЛ, кристалл ИАГ-А имеет относительно мало дефектов с мелкими уровнями захвата электронов и дырок, зато - много с глубокими уровнями захвата, которые опустошаются при $T > 300$ К.

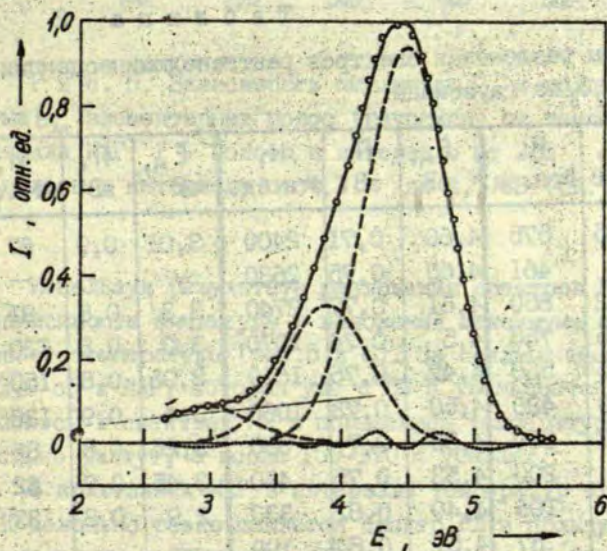
Данные на рис. 1 свидетельствуют, что отжиг изменяет распределение уровней захвата. Образцы ИАГ-В и ИАГ-Г из одного и того же кристалла, но образец ИАГ-В не отожжен после выращивания, а образец ИАГ-Г отожжен в кислородсодержащей атмосфере при 1200 °С. Уменьшение амплитуды и сужение пиков ТСЛ указывают на существенное уменьшение концентрации центров захвата в ИАГ-Г.

В работе [17] показано, что ход кривых ТСЛ существенно зависит от примеси редкоземельных ионов в ИАГ. Отличия в кривых ТСЛ нелегированных кристаллов ИАГ, наблюдаемые в нашем случае (рис. 1 и 2), обусловлены разным содержанием неконтролируемых примесей и ростовых дефектов, характерных для каждого конкретного метода выращивания и конкретного исходного материала. Предполагается, что уменьшение концентрации центров захвата носителей заряда в результате отжига вызвано перераспределением и ассоциацией неконтролируемых примесей и "залечиванием" ростовых дефектов. Однако нами получены данные, подтверждающие, что анионные вакансии и связанные с ними дефекты в температурном интервале от 80 до 500 К в кривых ТСЛ не проявляются. Эти данные получены при сравнении кривых ТСЛ кристаллов ИАГ, выращенных в восстановительных условиях разной степени. Видимо, анионные вакансии и связанные с ними дефекты создают более глубокие уровни захвата.

Спектры ТСЛ также, хотя в меньшей мере, зависят от происхождения образца и имеющихся в нем дефектов роста (структурных дефектов и неконтролируемых примесей). Сопоставляя спектры ТСЛ и РЛ, можно заметить, вопреки утверждению в работе [19], совпадение спектров ТСЛ и РЛ кристаллов лейкосапфира, в наших же образцах спектры ТСЛ ИАГ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, как правило, смещены в сторону более длинных

волн по отношению к спектрам РЛ при тех же температурах. При этом смещение тем меньше, чем меньше центров захвата (особенно глубоких) содержит кристалл.

В отличие от спектров ТСЛ спектры РЛ меньше зависят от происхождения и предыстории образцов. Общий ход спектров и их температурное поведение сходны как у ИАГ, так у лейкосапфира. При температуре жидкого азота наблюдается самая коротковолновая РЛ - 260 нм (около 4,7 эВ) у ИАГ и 270 нм (около 4,6 эВ) у лейкосапфира. При повышении температуры спектр смещается в длинноволновую сторону. У лейкосапфира это смещение меньше, у ИАГ - больше. В случае ИАГ видно, что спектр РЛ явно неэлементарен и его температурное смещение может быть обусловлено возрастанием новых полос. Поэтому было целесообразным разложить спектры РЛ с помощью ФВМ на гауссианы. Пример разложения представлен на рис. 4, а результаты обобщены в табл. 1 и 2.



Р и с. 4. Разложение спектра РЛ кристалла лейкосапфира на гауссианы.

Т а б л и ц а 1

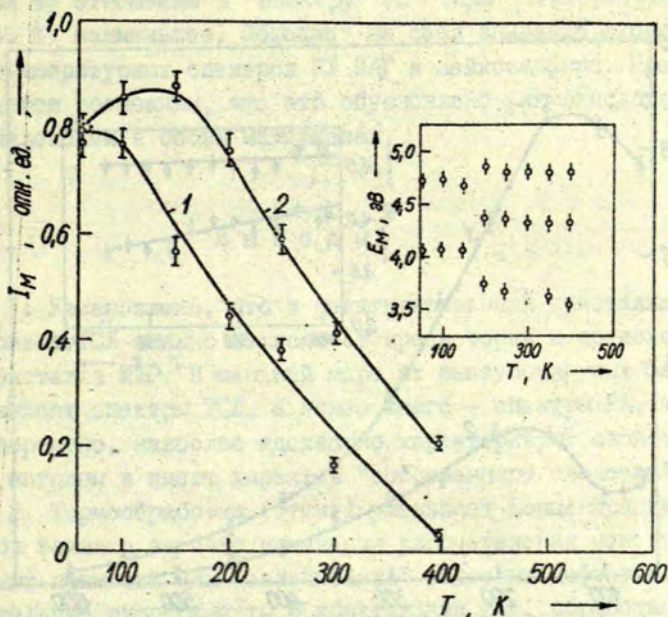
Результаты разложения спектров рентгенолюминесценции кристалла ИАГ-В на гауссианы. (Т - температура измерения спектра, E_m - положение максимума, П - полдширина, И - относительная интенсивность элементарной полосы)

Т, К	E_m , эВ	П, эВ	И, отн.ед.	E_m , эВ	П, эВ	И, отн.ед.	E_m , эВ	П, эВ	И, отн.ед.
82	4,05	0,7	9650	4,72	0,97	49500	-	-	-
100	4,07	0,67	10700	4,72	0,75	48200	-	-	-
150	4,05	0,9	11000	4,67	0,78	33800	-	-	-
200	3,75	0,7	9480	4,37	0,7	27800	4,85	0,8	4700
250	3,68	0,78	7400	4,36	0,78	24300	4,8	0,8	770
300	3,62	0,78	510	4,32	0,78	10000	4,8	0,8	650
350	3,63	0,85	5350	4,32	0,78	9900	4,8	0,8	780
400	3,55	0,78	2100	4,31	0,78	1940	4,8	0,8	280

Т а б л и ц а 2

Результаты разложения спектров рентгенолюминесценции кристалла α - Al_2O_3 на гауссианы

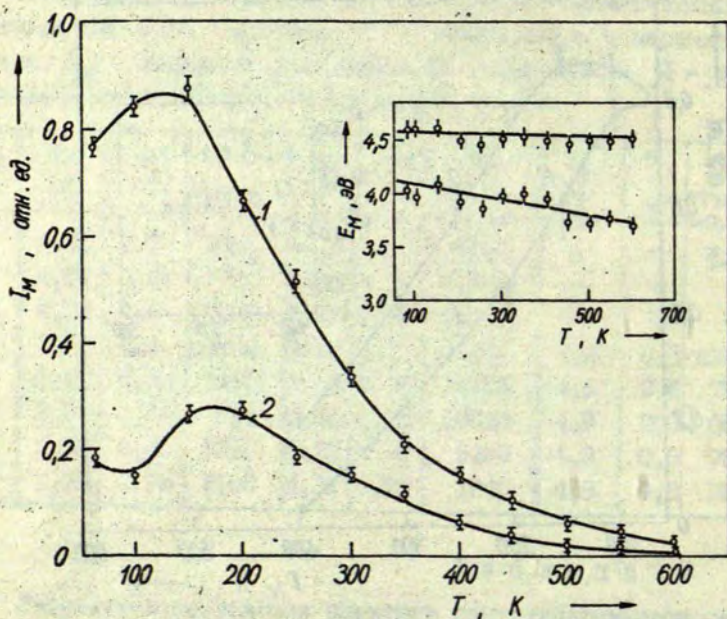
Т, К	E_m , эВ	П, эВ	И, отн.ед.	E_m , эВ	П, эВ	И, отн.ед.	E_m , эВ	П, эВ	И, отн.ед.
80	4,03	0,85	575	4,60	0,71	2400	3,01	0,9	67
100	3,96	0,8	461	4,60	0,75	2630	-	-	-
150	4,1	0,82	850	4,61	0,77	2740	3,3	0,8	91
200	3,93	0,75	760	4,5	0,74	2070	3,0	0,8	120
250	3,87	0,75	560	4,47	0,76	1610	2,95	0,8	150
300	4,0	0,73	480	4,50	0,73	1060	3,4	0,9	130
350	4,02	0,77	360	4,55	0,7	650	3,26	0,8	86
400	3,98	0,7	200	4,53	0,75	480	3,45	0,7	62
450	3,75	0,8	106	4,49	0,82	330	2,9	0,8	33
500	3,73	0,8	57	4,51	0,84	190	-	-	-
550	3,78	0,83	47	4,51	0,83	150	-	-	-
600	3,7	0,8	15	4,53	0,82	57	-	-	-



Р и с. 5. Зависимость амплитуды I_M и положения максимума E_M элементарных полос (гауссиан) от температуры у кристалла ИАГ: 1 - полосы в интервале от 3,5 до 4,0 эВ, 2 - полосы в интервале от 4,3 до 4,7 эВ (см. табл. I).

Используя результаты разложения спектров РЛ, построены зависимости амплитуды и положения максимума отдельных полос от температуры (рис. 5 и 6). За исключением полосы при 3,8 эВ в ИАГ, которая уже с 80 К уменьшается, остальные полосы в спектрах РЛ с повышением температуры сначала несколько растут, а после 150–170 К убывают.

В кристаллах ИАГ в интервале температур от 150 до 200 К довольно резко меняется спектр РЛ в пользу длинноволновых полос. Возможно, это определяется более глубокой



Р и с. 6. Зависимость амплитуды I_M и положения максимума E_M элементарных полос (гауссиан) РЛ от температуры у кристалла лейкосапфира: 1 - полосы в интервале от 4,5 до 4,6 эВ, 2 - полосы в интервале от 3,7 до 4,1 эВ (см. табл.2).

локализацией экситонов у дефектов решетки; также и в работе [14] предполагается, что люминесценция при 4,0 и 4,7 эВ может быть обусловлена автолокализованными экситонами. Примерно в этой температурной области также в спектрах ТСЛ происходит смещение полос в сторону более длинных волн. Полоса люминесценции при 4,7 эВ в спектрах ТСЛ не наблюдается.

У лейкосапфира смещение коротковолновой полосы спектра ТСЛ по отношению к спектру РЛ (при температурах 200-300 К) наименьшее. Обращает на себя внимание сходство низкотемпературных спектров РЛ ИАГ и лейкосапфира. Представляется возможным, что это обусловлено алюмоокислородными комплексами в обоих материалах.

В ы в о д ы

1. Установлено, что в неактивированных кристаллах ИАГ кривые ТСЛ сильно зависят от предыстории и происхождения кристалла ИАГ. В меньшей мере от вышеупомянутых факторов зависят спектры ТСЛ, а менее всего - спектры РЛ, которые, вероятно, наиболее адекватно характеризуют свойства самой матрицы и имеют характер "собственного свечения".

2. Термообработка (отжиг) уменьшает концентрацию центров захвата за счет изменения распределения неконтролируемых примесей или "залечивания" ростовых дефектов. Дополнительные эксперименты с кристаллами ИАГ, обработанными в восстановительных условиях разной степени, показывают, что предполагаемое наличие анионных вакансий и связанных с ними дефектов не вызывает изменения в кривых ТСЛ в интервале 80-500 К и, видимо, создает более глубокие уровни захвата.

3. Длинноволновое смещение полос РЛ кристаллов ИАГ в интервале температур 150-200 К может быть обусловлено либо делокализацией автлокализованных экситонов и проявлением в спектрах РЛ полос излучения в результате аннигиляции экситонов, которые энергетически более глубоко локализованы при дефектах, либо излучательной электронно-дырочной рекомбинацией на дефектах структуры ИАГ разной энергетической глубины. Не исключено, что такими центрами захвата и рекомбинации в ИАГ могут быть дефекты разупорядочения, т.е.

ионы иттрия в октаэдрических местах алюминия в структуре граната.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cox R.T. ESR Studies of Holes Trapped at Mg^{2+} , Li^+ and Cation Vacancies in Al_2O_3 . - Solid State Commun., 1971, vol.9, p.1989-1992.
2. Turner T.J., Crawford J.H.Jr. V Centers in Single Crystal Al_2O_3 . - Solid State Commun., 1975, vol.17, p.167-169.
3. Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H.Jr. Optical and ESR Studies of Hole Centers in γ -Irradiated Al_2O_3 . - Phys.status solidi, a, 1977, vol.39, N 2, p.669-674.
4. Bunch J.M., Clinard F.W.Jr. Damage of Single-Crystal Al_2O_3 by 14-MeV Neutrons. - J.Amer.Ceramic.Soc., 1974, vol.57, p.279-280.
5. Turner T.J., Crawford J.H.Jr. Nature of the $6, I$ eV-Band in Neutron-Irradiated Al_2O_3 Single Crystals. - Phys.Rev..B, 1976, vol.13, p.1735-1740.
6. Lee K.H., Crawford J.H.Jr. Electron Centers in Single-Crystal Al_2O_3 . - Phys.Rev..B, 1977, vol.15, p.4065-4070.
7. Валбис Я.А., Спрингис М.Е. Дефекты решетки и люминесценции монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$. I. Аддитивно окрашенные кристаллы. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1977, № 5, с.51-57.
8. Валбис Я.А., Кулис П.А., Спрингис М.Е. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$. II. О природе люминесценции аддитивно окрашенных кристаллов. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1979, № 6, с.22-28.
9. Lee K.H., Crawford J.H.Jr. Additive Coloration of Sapphire. - Appl.Phys.Lett., 1978, vol.33, p.273-275.
10. Lee K.H., Crawford J.H.Jr. Luminescence of the F Center in Sapphire. - Phys.Rev..B, 1979, vol.19, N 6, p.3217-3221.
11. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Valbis J.A. Recombination Luminescence in Single Crystal Al_2O_3 . - Phys.status solidi, a, 1979, vol.53, p.113-119.
12. Evans B.D., Stapelbrock M. Optical Properties of the F^+ Center in Crystalline Al_2O_3 . - Phys.Rev..B, 1978, vol.18, N 12, p.7089-7098.

13. Abramov V.N., Ivanov B.G., Kuznetsov A.I., Meriloo I.A., Musatov M.I. On the Vacuum Ultraviolet Transparency of Sapphire. - *Phys.status solidi*, a, 1978, vol.48, p.287-292.

14. Abramov V.N., Kuznetsov A.I. Optical and Luminescent Properties of the Oxides Me_2O_3 ($Me = Al, Sc, Y$). - In: *Abstr.Int.Symp. on Ionic Crystals*. Russe, 1979, p.3.

15. Жариков Е.В., Жеков В.И., Мурина Т.М., Осико В.В., Прохоров А.М., Тимошечкин М.И. Центры окраски в кристаллах иттрий-алюминиевого и иттрий-эрбий-алюминиевого граната. - *Квантовая электроника*, 1976, т.3, № 3, с.589-593.

16. Mori K. Transient Colour Centres Caused by UV Light Irradiation in Yttrium Aluminium Garnet Crystals. - *Phys.status solidi*, a, 1977, vol.42, p.375-384.

17. Вахидов Ш.А., Ибрагимова Э.М., Кампов Б., Тавшунский Г.А., Усупов А.А. Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах. - Ташкент, 1977. 152 с.

18. Robbins D.J., Cockayne B., Glasper J.L., Lent B. The Temperature Dependence of Rare-Earth Activated Garnet Phosphors. - *J.Electrochem.Soc.: Solid-State Science and Technol.*, 1979, vol.126, p.1213-1228.

19. Rehavi A., Kristianpoller N. Defects in X-Irradiated Al_2O_3 . - *Phys.status solidi*, a, 1980, vol.57, p.221-227.

Статья поступила 4 декабря 1980 года.

СОДЕРЖАНИЕ

ЕРМОШКИН А.Н., ЭВАРЕСТОВ Р.А. Электронная структура кубических окислов и точечных дефектов в них.....	3
ЛОБАЧ В.А., ШУЛЬГИН Б.В., КРУЖАЛОВ А.В., ВАСИЛЕНКО М.В., СОВОЛЕВ А.Б., ОСИПОВА Н.М., ГОРОЩЕНЯ А.Р., ПАЛВАНОВ В.П. Моделирование электронного строения бериллийсодержащих кристаллов.....	23
МАЗУРЕНКО В.Т., КРУЖАЛОВ А.В., ШУЛЬГИН Б.В. Динамика решетки оксида бериллия.....	47
ВАЛБИС Я.А., ЛАЦИС И.Э., РАЧКО Э.А., ЯНСОН Я.Л. Люминесценция кристаллов MgO и CaO с изоэлектронными примесями.....	59
БЕССОНОВА Т.С., КУЛИС П.А., ПУРАНС Ю.Я., ТАДЕ И.А. Механизм термоактивационных электронных процессов в рубине.....	83
КРУМИНЫШ И.Я., ГРАВЕР В.Е., ЗИРАП В.Э. Термостимулированные процессы релаксации в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ и $\alpha-Al_2O_3$	99

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ОКСИДОВ
Межвузовский сборник научных трудов

Редакторы: В. Зирап, В. Полмане
Технический редактор М. Дреймане
Корректор Т. Фадеева

Подписано к печати 14.05.1981. ЯТ 06206. Ф/б 60x84/16.
Бумага №1. 7,5 физ. печ. л. 7,0 усл. печ. л. 5,5 уч.-изд. л.
Тираж 500 экз. Зак. № 954. Цена 55 к.

Латвийский государственный университет им. П. Стучки
Рига 226008, б. Райниса, 19
Отпечатано на ротаприте, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки