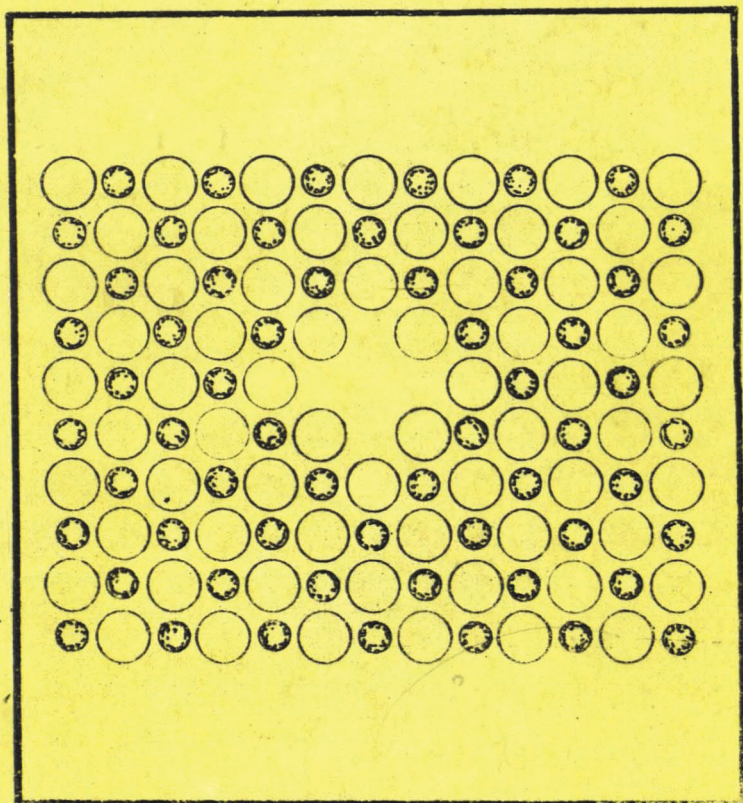




**ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**



Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

**ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки
Рига 1983

ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах: Сборник научных трудов /Под ред. В. Зирапа. - Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1983. - 179 с.

Приводятся оригинальные результаты экспериментального и теоретического исследования точечных дефектов и неравновесных процессов в широкощелевых ионных кристаллах - щелочно-галогидных, оксидных и сульфидных кристаллах, полученные в НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П. Стучки, а также в других научных коллективах (ГИПХ, Ростовский ун-т им. В. Пика и др.). Основные термоактивационные методы исследования - люминесцентные, электронно-эмиссионные и абсорбционные. Определены энергетические спектры центров захвата носителей заряда и механизмы термического отжига радиационных дефектов в ионных кристаллах.

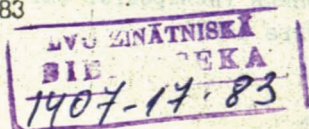
Сборник предназначен для научных сотрудников, занимающихся проблемами физики твердого тела и люминесценции, для аспирантов, а также студентов старших курсов.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Я. Валбис, И. Витол, В. Зирап (отв. ред.),
Я. Клява, В. Полмане, И. Тале

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

Т 20403-094у 86.83.1704060000
МВ12(II)-83



© Латвийский
государственный
университет
им. П. Стучки, 1983

МОДЕЛЬ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕЛАКСАТОРОВ В ОПИСАНИИ
ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

И.А.Тале, В.Г.Тале, Ю.Р.Закис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Термоактивационные процессы относятся к распространенным процессам в природе. В твердых телах они определяют такие важные свойства как явления переноса, накопление и отжиг дефектов, процессы люминесценции, эмиссии электронов и др. Особый класс термоактивационных процессов составляют релаксационные термоактивационные процессы. Если многие свойства твердого тела в стационарных условиях определяются разностью свободных энергий различных возможных состояний системы, то кинетика перехода к стационарному состоянию определяется другой величиной – высотой барьера между этими состояниями.

В данной работе рассмотрены проблемы описания кинетики таких термоактивационных процессов, которые возникают после выключения внешнего воздействия (напр., радиации), переводящего твердое тело в неравновесное состояние, т.е. при возвращении его к равновесному состоянию. При этом предполагается, что исследуемое явление непосредственно характеризует скорость релаксационного процесса. К таким явлениям относятся рекомбинационная люминесценция, неравновесная электропроводность, экзозлектронная эмиссия.

Анализ электронно-ионных процессов в твердых телах обычно проводится в представлениях модели квазихимических реакций [1,2]. Этот подход базируется на методе частиц –

основном методе в физике твердого тела, предполагающем, что в твердом теле применительно к рассматриваемому явлению можно выделить совокупность взаимно независимых частиц, обладающих свойством неразличимости. К таким частицам относятся так называемые квазичастицы - фононы, электроны и другие элементарные возбуждения, дефекты решетки. Основной качественной характеристикой процесса является порядок реакции (число участвующих в каждом акте реакции частиц), а количественными характеристиками - концентрации частиц каждого сорта и вероятности их вступления в реакцию.

Очевидно, что число параметров, характеризующих квазихимическую реакцию в целом, чрезвычайно быстро растет с увеличением числа партнеров. В связи с этим в подавляющем большинстве работ при интерпретации экспериментальных результатов используются в основном только две простейшие модели этих реакций, а именно реакции первого и второго порядков.

Характерной особенностью реакций в твердых телах является то, что в них в роли частиц, участвующих в квазихимических реакциях, выступают как обычные "материальные" частицы (электроны, атомы, ионы), так и их незанятые (свободные) состояния (дырки, вакансии). Последовательное рассмотрение таких реакций требует введения понятия активационного комплекса [1], а вид кинетики, характеризуемый обобщенным параметром - порядком реакции, оказывается зависящим от соотношения концентраций партнеров реакции, вероятности перехода между состояниями и т.п.

В общем случае кинетика процесса может быть представлена следующим уравнением [2,3]:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{(n v_p)^p}{\tau}; \quad \tau^{-1} = \frac{S_p}{V_p} \exp(-E/kT), \quad (I)$$

где p - порядок реакции, τ - постоянная времени, E - энергия активации, S_p, V_p - частотный фактор и объем реакции с

порядком ρ^* , n - концентрация частиц, способных совершить переход по кинетике порядка ρ (т.е. кинетических частиц данного процесса [4]). Обширные исследования кристаллических твердых тел показывают, что кинетика релаксационного процесса далеко не всегда может быть описана суперпозицией **к о н е ч н о г о** числа процессов, которые следуют кинетике (1) [2,5].

Предпосылкой составления системы кинетических уравнений в представлениях модели квазихимических реакций является постоянство параметров взаимодействия, в том числе дискретность и постоянство энергий активации процесса. Очевидно, что применение модели квазихимических реакций становится проблематичным, если необходимо считаться с дисперсией по энергиям активации процесса. В данной работе обсуждается альтернативный вышерассмотренному подход - модель элементарных релаксаторов, не требующая задания априори вида реакции и применимая при любом распределении по энергиям активации процесса. Предварительно заметим, что модель элементарных релаксаторов представляет собой распространение метода частиц на описание процессов в твердом теле путем введения понятия "частица процесса" (элементарный релаксатор).

Модель элементарных релаксаторов

Предположим, что релаксационные процессы, которые обусловлены реакциями более высокого порядка, могут быть описаны в виде суммы взаимно независимых элементарных релаксаторов. Такое предположение означает, что любую кинетику релаксации при постоянной температуре можно разложить на сумму экспонент, каждая из которых отвечает релаксации с

* Интересно отметить, что отношение $\frac{V\rho}{S\rho}$ имеет смысл пространственно-временной области (кванта), в которой возможен только один акт реакции ρ -го порядка. Количество возникших таких актов в объеме V за время t определяется как отношение $\frac{V \cdot t \cdot S\rho}{V\rho}$.

определенной постоянной времени. Термином элементарный релаксатор (ЭР) обозначается единичный акт, адитивная составляющая (частица) процесса, которая может быть как локализована, так и делокализована в пространстве.

Если $M_{\epsilon, s}$ $m_{\epsilon, s}$ - соответственно, начальная и мгновенная функции распределения элементарных релаксаторов по энергиям активации и частотным факторам (Φ_{PP}), то для случая произвольной кинетики процесса и произвольной дисперсии по энергиям активации можно написать

$$J = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left(- \frac{d m_{\epsilon, s}}{d t} \right) d \epsilon ds, \quad (2)$$

где изменения числа ЭР во времени по определению описываются традиционным уравнением

$$- \frac{d m_{\epsilon, s}}{d t} = - \frac{m_{\epsilon, s}}{\tau_{\epsilon, s}}, \quad (3)$$

Решая (3)

$$J(t) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} M_{\epsilon, s} \cdot i_{\epsilon, s}(t) d \epsilon ds, \quad (4)$$

где

$$i_{\epsilon, s} = s \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \cdot \exp(-bs) \quad (5)$$

и

$$b = \begin{cases} t \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) & \text{для } \dot{t} = 0 \\ \int_0^t \beta^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\tau' & \text{для } \dot{t} = \beta(t) \end{cases} \quad (6)$$

Выражения (4-6) представляют собой интегральное преобразование с известным ядром $i_{\epsilon, s}$, связывающее $M_{\epsilon, s}$ и $I(t)$.

Рассмотрим взаимосвязь между ФРР и кинетикой процесса в случае простейших традиционно используемых квазихимических реакций. В случае одного типа кинетических частиц и одного сорта их состояний с $\epsilon = \text{const}$. выражение (4) упрощается и принимает вид преобразования Лапласа

$$J = r F(b) = r \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \int_0^{\infty} M_s \cdot s \cdot \exp(-bs) ds \quad (7)$$

где $M_s \cdot s$ имеет смысл оригинала от $F(b) \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$. Как следует из [16], в случае одного сорта состояний и при произвольном соотношении между вероятностями рекомбинации и повторного захвата решение соответствующей системы кинетических уравнений удовлетворяет необходимым и достаточным условиям существования инверсной трансформации Лапласа, т.е. процесс может быть однозначно описан при помощи ФРП.

Процессы, описываемые уравнением (1), имеют M_s следующего вида

$$M_s = n_0 \delta(s - s_p) \quad \text{при } p=1 \quad (8)$$

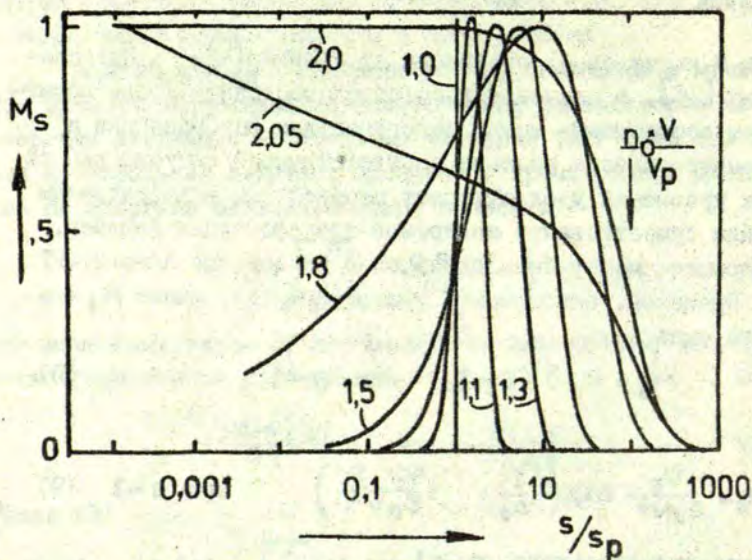
$$M_s = \frac{V_p}{S_p V^2} \exp\left(-\frac{1}{n_0} \cdot \frac{V_p \cdot s}{S_p V^2}\right) \quad \text{при } p=2 \quad (9)$$

В случае произвольного $p \geq 1$

$$M_s = \frac{s^{\frac{2-p}{p-1}} \cdot V_p \cdot \frac{1}{p-1} \cdot \exp\left(\frac{1}{n_0^{p-1}} \cdot \frac{S V_p}{(p-1) \cdot S_p \cdot V^p}\right)}{\left((p-1)V\right)^{\frac{p}{p-1}} \cdot s_p \cdot \frac{1}{p-1} \cdot \Gamma\left(\frac{p}{p-1}\right)} \quad (10)$$

На рис. I представлены ФРП, соответствующие постоянной энергии активации, но имеющие различный порядок процесса. Логарифмический масштаб S позволяет отчетливо проследить за поведением ФРП в широком интервале изменения частотного фактора. Следует заметить, что число элементарных релаксаторов соответствует площади под ФРП, если она представлена в линейном масштабе S . Процессы с порядком в пределах $1 < p \leq 2$ представлены континуальной ФРП при конечном общем числе N элементарных релаксаторов

$$N = \int M_s ds \quad (11)$$



Р и с. I. Теоретические функции распределения элементарных релаксаторов по частотным факторам M_s для моноэнергетического процесса с постоянным порядком p : 1,0; 1,1; 1,3; 1,5; 1,8; 2,0; 2,05.

Π_0 - исходная концентрация кинетических частиц, V - объем, занятый одной кинетической частицей, V_p , S_p - объем реакции и частотный фактор реакции с порядком p .

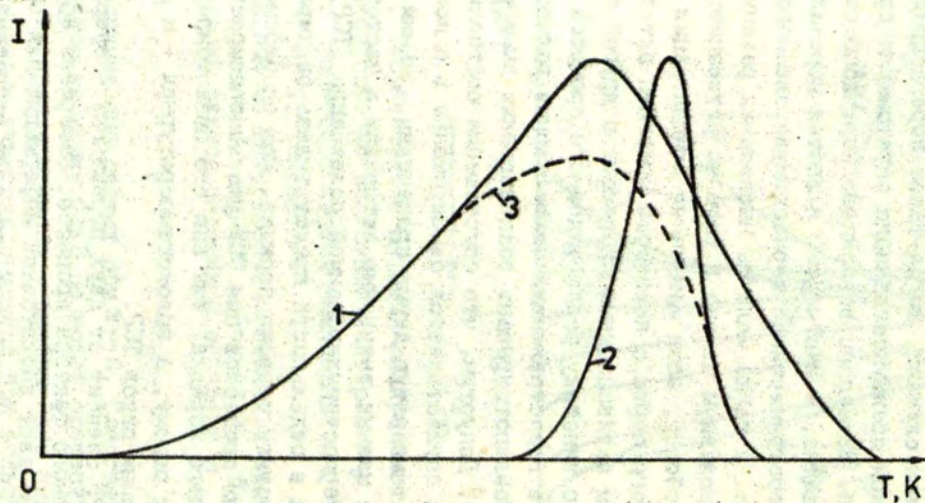
При $p > 2$ N неограниченно растет при $S \rightarrow 0$. Следовательно, процесс с порядком кинетики $p > 2$ не может осуществиться в неограниченном интервале времени - должны быть причины, из-за которых порядок кинетики процесса при больших временах уменьшается.

В случае наличия состояний нескольких сортов процесс, очевидно, может быть описан в представлениях элементарных релаксаторов во всех тех случаях, когда каждый сорт состояний опустошается независимо от всех остальных, имея произвольный порядок кинетики. Это означает, что кинетические

частицы в ходе релаксационного процесса не перераспределяются между состояниями разных сортов. Такое требование, однако, слишком строгое. Модель ЭР позволяет описать перераспределение кинетических частиц между состояниями разного сорта во всех тех случаях, когда такое перераспределение не влияет на закон преимущественного опустошения данного сорта состояний. Примерами возможного перераспределения кинетических частиц, в частности, является перезахват более "глубокими" состояниями до термостимулированного опустошения последних, а также наличие нескольких реакций, лимитируемых преодолением одного и того же активационного барьера.

Наоборот, если изменения концентрации состояний определенного сорта с некоторой энергией активации осложнены другим активационным процессом с другой энергией активации, то кинетику релаксационного процесса невозможно описать в представлениях элементарных релаксаторов. На рис. 2 проиллюстрировано возникновение вышерассмотренной ситуации. Допустим, что опустошение состояний определенного сорта осуществляется одновременно в одном и том же интервале температур двумя процессами - одним с большими, а другой с малыми энергиями активации и частотным фактором. Кривые термостимулированной релаксации (ТСР) для каждого процесса в отдельности представились бы характерными пиками кинетики первого порядка. При одновременном протекании обоих процессов пик ТСР уже не описывается суммой пиков первого порядка, так как его низкотемпературная часть близка к одному, а высокотемпературная - к другому из невозмущенных пиков ТСР.

ФРР зависит от двух переменных - энергии активации и частотного фактора процесса. Измерения кривых ТСР, очевидно, не дают достаточной информации для оценки ФРР. Необходимо, по крайней мере, еще одна экспериментальная зависимость от температуры стимуляции. Поэтому исходная информация для описания кинетики термоактивационных релаксационных процессов в представлениях модели ЭР может быть получена путем использования модуляционных методов термоак-



Р и с. 2. Схематический вид кривых ТСЛ процесса с малыми энергией активации и частотным фактором (1), большими энергией активации и частотным фактором (2) и кривая ТСЛ в случае суперпозиции обоих процессов (3).

тивационной спектроскопии и, в частности, метода фракционного термовысвечивания (ФТВ) [6-8]. Метод позволяет непосредственно измерить две характеристики - интенсивность люминесценции I и среднюю энергию активации $\langle E \rangle$ как функции температуры, стимулирующей релаксационный процесс, что достаточно для оценки ФРР.

Методика эксперимента и образцы

Для апробации рассмотренной выше модели ЭР нами были исследованы кристаллы KBr , активированные Tl и кристаллический α -кварц, активированный Cu . Природа ловушек (состояний для кинетических частиц) в этих образцах изучена другими методами.

Известно, что в кристаллах KBr ионы Tl , замещающие катионы основного вещества, служат как центрами излучательной рекомбинации электронов и дырок, так и ловушками электронов [9]. При этом, начиная с концентрации ионов $Tl \sim 0,1$ мол.%, в сравнимых концентрациях образуются и одиночные, и парные таллиевые центры. Монокристаллические образцы были выращены из расплава методом Стокбаргера, средняя концентрация ионов Tl в образце $\sim 0,3$ мол.%.

Исследования кинетики термостимулированных процессов, обусловленных отжигом Cu^0 -центров в α -кварце, проводили на образцах природного кварца, легированных медью при помощи электротермической диффузии при 973 К [10].

Образцы размером $\sim 0,8 \times 4 \times 4$ мм контактолом из силиконового каучука крепили к медному держателю малоинерционного криостата. Образцы возбуждали при 80 К рентгеновскими лучами (трубка БСВ2- W в режиме 45 кВ, 15 мА) через алюминиевое окно толщиной 1 мм. Температуру образца измеряли медно-константановой термопарой, прижатой к образцу со стороны держателя образца. Интенсивность люминесценции измеряли методом счета фотонов при помощи ФЭУ-106. Ступенчатый фракционный режим нагрева задавали при помощи ЭВМ, которая

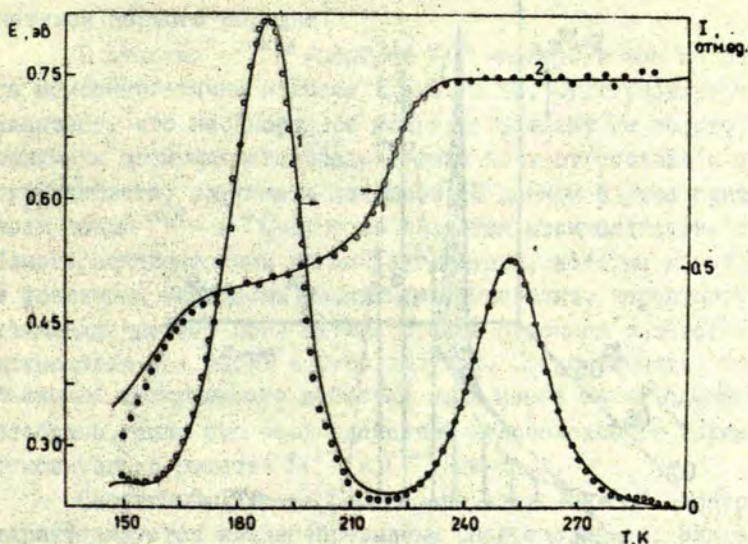
проводила также сбор и обработку экспериментальных данных. Параметры фракционного нагрева следующие: относительный прирост максимальной температуры T_m от цикла нагрева к следующему $\Delta T_m/T_m = 5 \cdot 10^{-3}$, глубина модуляции по температуре $\Delta T/T_m = 6 \cdot 10^{-2}$. Подробности методики эксперимента рассмотрены в [8].

Полученные в эксперименте зависимости - интенсивность люминесценции и среднюю энергию активации как функцию температуры стимуляции аппроксимировали результатами расчета этих же зависимостей по теоретической модели процесса, варьируя ФРР [8]. При этом проводили постепенное усложнение ФРР от набора моноэнергетических ЭР до их континуального распределения по энергиям активации и/или частотным факторам. За фактическую ФРР принимали наиболее простую, в пределах погрешностей измерений аппроксимирующую обе зависимости $I(T)$ и $\langle E \rangle(T)$ *.

Результаты и обсуждение

Кристалл КВг-Т1. Образец КВг (0,3 мол. % Т1) облучали рентгеновскими лучами в течение 30 с и измеряли кинетику термостимулированной люминесценции в фракционном режиме нагрева. На рис.3 точками представлены полученные из эксперимента интенсивность стимулированной люминесценции (кривая 1) (ТСЛ) и средняя энергия активации (кривая 2) в зависимости от максимальной температуры цикла нагрева. Каждая точка на кривой 2 рис.3 получена обработкой результатов измерений интенсивности люминесценции как функции температуры в пределах одного цикла нагрева. На кривой ТСЛ проявляются два пика при 185 и 250 К. Как показали исследования кривых ТСЛ в зависимости от концентрации активато-

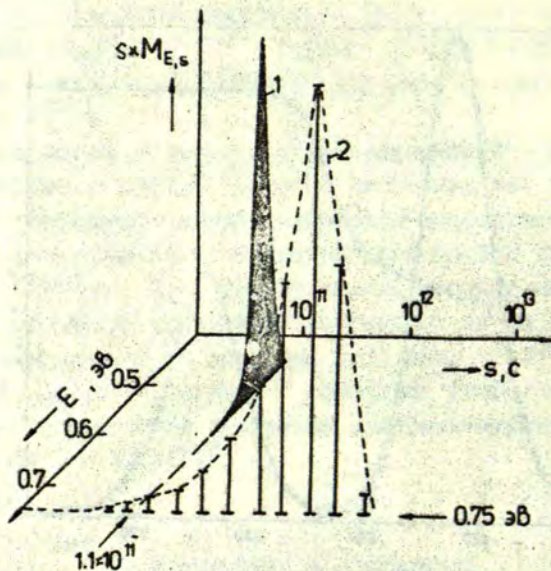
* Задача нахождения ФРР по зависимостям $I(T)$ и $\langle E \rangle(T)$ является процедурой оценки оригинала по его изображениям, представленным интегральными преобразованиями [7], и относится к классу некорректных задач. Применительно к данному случаю алгоритм и критерии качества аппроксимации окончательно не разработаны.



Р и с. 3. Результаты исследования методом ФТВ кристалла KBrO_3 , 0,3 мол. % Tl . Точки - эксперимент. Непрерывные линии - аппроксимация моделью процесса.

ра, низкотемпературный пик ТСЛ возникает в результате освобождения электронов из активаторных Tl^0 -центров, а высокотемпературный - из парных Tl_2^+ -центров [11]. Этот вывод следует из сверхлинейной (квадратичной) концентрационной зависимости запасенной на более глубоких центрах светосуммы по сравнению с общей запасенной светосуммой.

В пределах Tl^0 -пика ТСЛ средняя энергия активации $\langle E \rangle$ с повышением температуры стимуляции возрастает, а в районе температур Tl_2^+ -пика ТСЛ она приблизительно постоянна. Поскольку пики ТСЛ, соответствующие уходу электронов из Tl^0 - и Tl_2^+ -центров, перекрываются, непосредственно судить о причинах изменения средней энергии активации в районе температур Tl^0 -пика невозможно. Непостоянство средней энергии активации может быть обусловлено как неоднородным уширением



Р и с. 4. Функция распределения элементарных релаксаторов кристалла KBr 0,3 мол. % Tl .

по энергиям активации ионизации Tl^0 -центров, так и одновременно опустошения Tl^0 - и Tl_2^+ -центров.

Рассмотрим результаты оценки ФРР. На рис.3 непрерывными линиями представлены рассчитанные зависимости $I(T)$ и $\langle E \rangle(T)$ как результат аппроксимации экспериментальных данных, а на рис.4 - соответствующая ФРР, описывающая процесс термостимулированной ионизации Tl^0 - и Tl_2^+ -центров. Оказалось, что экспериментальные данные невозможно аппроксимировать двумя сортами ЭР даже в предположении дисперсии по частотным факторам. Tl^0 -центры при концентрации активатора 0,3 мол. % неоднородно уширены по энергиям активации с максимумом плотности состояний при 0,5 эВ. Он совпадает с энергией активации ионизации невозмущенных центров в образцах с более низкой концентрацией активатора [12]. Частотный фактор процесса постоянен в пределах всего

пика ТСЛ и равен $1,1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, процесс, несмотря на дисперсию по энергиям активации, описывается кинетикой первого порядка.

В отличие от Tl^0 -центров Tl_2^+ -центры в том же образце моноэнергетичны и имеют $E = 0,76 \text{ эВ}$. Этот результат показывает, что неоднородное уширение зависит не только от величины возмущающего воздействия, но и от состава и структуры дефекта, служащего ловушкой. В данном случае причиной возмущения Tl^0 - и Tl_2^+ -центров является взаимодействие с близкорасположенными ионами активатора, которые могут быть в различных зарядовых состояниях. Очевидно, вероятность нахождения другого иона активатора на заданном расстоянии одинаковая для обоих сортов ловушек. Можно ожидать, что величина возмущающего действия этих ионов также одинаковая, особенно, если это взаимодействие кулоновское от заряженных относительно решетки Tl^0 - и Tl^{++} -центров.

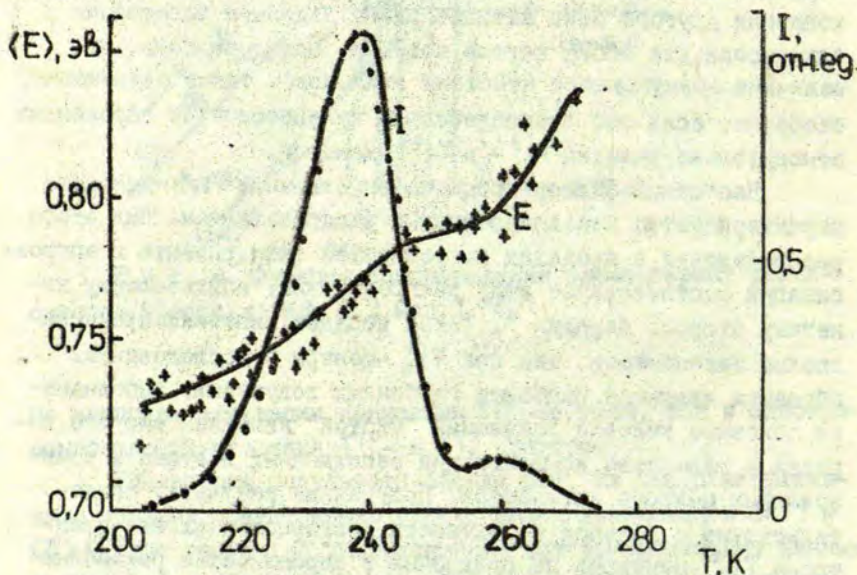
Частотный фактор процесса опустошения Tl_2^+ -центров характеризуется квазинепрерывным распределением. Вид этого распределения в пределах погрешностей эксперимента и аппроксимации соответствует виду распределения, описываемому кинетику второго порядка*. Такой порядок кинетики процесса вполне закономерен, так как Tl_2^+ -центры в исследованных образцах являются наиболее глубокими ловушками. Выполняется основное условие появления "чистой" кинетики второго порядка - равенство концентрации заполненных ловушек и ионизованных центров активатора. Полученный результат свидетельствует о большой вероятности повторного захвата электрона Tl_2^+ -центрами по сравнению с вероятностью рекомбинации на Tl^{++} -центрах.

Подводя итоги анализу результатов исследования образца к ВГ, с относительно высокой концентрацией примесей, отметим, что ФРП представляет собой весьма информативный,

* На оси ординат (рис.4) изображена функция $M_{E,S} \cdot S$, так как $M_{E,S}$ при моделировании задавалась в виде суммы ЭР с постоянными E и S , эквидистантными в шкале E и $\ln S$.

универсальный и наглядный способ описания термоактивационных релаксационных процессов. Она позволяет однозначно выявить моноэнергетичность процесса и установить наличие дисперсии по энергиям активации или частотным факторам.

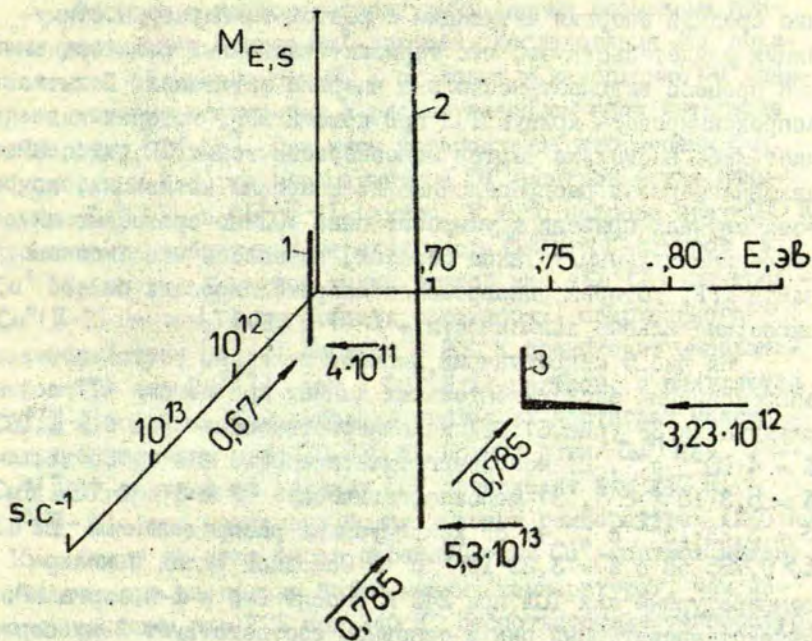
Кристаллический α -SiO-Cu. В работе [13] исследованы кривые ТСЛ кристаллов SiO, активированных Cu путем электродиффузии из медного анода. Примесью меди обусловлены ловушки, ответственные за пик ТСЛ при ~ 230 К (рис.5), точками показаны результаты исследования образца SiO₂-Cu методом ФТВ. В области температур 200-280 К наблюдаются



Р и с. 5. Результаты измерения методом ФТВ α -кварца.

(\cdot) - температурная зависимость высвеченной в цикле нагрева светосуммы, (+) - температурная зависимость средней энергии активации.

Непрерывные кривые I, E - результаты аппроксимации соответствующих зависимостей моделью процесса, представленного на рис.6.



Р и с. 6. Функция распределения элементарных релаксаторов α -кварца, активированного медью.

2 пика ТСЛ с максимумами при 240 и 260 К. Низкотемпературный пик согласно [13] обусловлен Cu^0 -ловушками.

В ходе разрушения Cu^0 -ловушек средняя энергия активации постепенно увеличивается и достигает величины $\sim 0,78$ эВ. Такая энергия активации сохраняется вплоть до температуры максимума следующего пика ТСЛ. Аппроксимация результатов эксперимента расчетом теоретической модели привели к следующему. В интервале температур 200-250 К зависимость $I(T)$ в пределах погрешностей эксперимента аппроксимируется теоретической кривой ТСЛ для случая моноэнергетических ЭР с энергией активации, которая находится в пределах измененной средней энергии активации. Если ловушки моноэнергетические, измеренная средняя энергия активации равна фактической и

постоянна в пределах всего пика ТСЛ. Наблюдаемое увеличение средней энергии активации с ростом температуры стимуляции свидетельствует, что термоактивационный релаксационный процесс включает несколько энергий активации. Попытка аппроксимировать кривую ТСЛ при помощи ФРР, которая включает либо несколько сортов моноэнергетических ЭР, либо ЭР, квазинепрерывно распределенные по энергиям активации, во всех случаях привели к уширению пика ТСЛ по сравнению с экспериментальным. Таким образом, оказалось невозможным найти ФРР, которая одновременно аппроксимировала бы обе экспериментальные зависимости - $I(T)$ и $\langle E \rangle(T)$.

На рис.5 непрерывными линиями показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных при помощи ФТТ со следующими ЭР (рис.6): 1) моноэнергетические ЭР с $E = 0,67$ эВ, $S = 4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, 2) моноэнергетические ЭР с $E = 0,785$ эВ, $S = 5,3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, 3) моноэнергетические ЭР с $E = 0,785$ эВ, $S = 3,23 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, 4) ЭР континуально распределенные по $E > 0,785$ эВ с $S = 3,23 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Основной вклад в низкотемпературный пик ТСЛ при 240 К вносят 1-й и 2-й сорта ЭР. Высокотемпературный пик в основном соответствует 3-му сорту ЭР, а 4-й сорт ЭР обуславливает лишь высокотемпературный "хвост" этого пика, в пределах которого наблюдается постепенное увеличение средней энергии активации. 4-й и, вероятно, также 3-й сорта ЭР не относятся к процессу, связанному с Cu^0 -ловушками, их введение необходимо из-за других термоактивационных процессов при более высоких температурах.

Приведенная на рис.6 ФРР относительно точно аппроксимирует кривую $\langle E \rangle(T)$ (см.рис.5), а теоретическая кривая $I(T)$ явно шире экспериментальной, температуры максимумов взаимно сдвинуты. Таким образом, рассматриваемый термоактивационный процесс относится к случаю, который невозможно описать в представлениях элементарных релаксаторов. Более того, можно заключить, что Cu^0 -ловушки дезактивируются в результате не менее двух, одновременно протекающих процессов с различными энергиями активации.

Обсудим с учетом литературных данных возможные причины усложнения отжига Cu^0 -ловушек. Исследования ЭПР показали, что облучение при 80 К приводит к накоплению Cu^0 -центров, которые отжигаются в рассматриваемом нами интервале температур [14,15]. При этом установлено, что ионами Cu обусловлены 2 сорта парамагнитных Cu^0 -центров - так называемые $\text{Cu}^0(\text{I})$ - и $\text{Cu}^0(\text{II}-1)$ -центры. В ходе нагрева при ~ 100 К происходит необратимый переход части $\text{Cu}^0(\text{II}-1)$ -центров в $\text{Cu}^0(\text{I})$ -центры. (Имеется также другой вид - $\text{Cu}^0(\text{II})$ -центров - $\text{Cu}^0(\text{II}-2)$ -центры, отличающиеся параметрами сверхтонкого взаимодействия [15].) Начиная с 200 К происходит необратимый отжиг как $\text{Cu}^0(\text{I})$, так и $\text{Cu}^0(\text{II}-1)$ -центров, и появляются $\text{Cu}^0(\text{II}-2)$ -центры. Концентрация последних достигает максимальной величины при 230-235 К. Полный отжиг $\text{Cu}^0(\text{I})$ - и $\text{Cu}^0(\text{II}-1)$ -центров по сигналу ЭПР происходит при 240 К, а $\text{Cu}^0(\text{II}-2)$ - при несколько более высоких температурах (245 К)

15 . Отжиг же всех типов парамагнитных Cu^0 -центров заканчивается при несколько более низких температурах, чем измеренный нами пик ТСЛ при 240 К. Несоответствие температур, однако, небольшое ($\sim 10-12$ К) и вполне может быть обусловлено различиями в режиме нагрева (фракционный нагрев при измерении ТСЛ, изохронный отжиг при измерении сигнала ЭПР). Таким образом, можно заключить, что весь пик ТСЛ при 240 К возникает в результате отжига Cu^0 -центров.

Из измерений спектрального состава ТСЛ известно, что отжиг Cu^0 -центров сопровождается люминесценцией Cu^+ -центров. В связи с этим возможны следующие реакции: а) термостимулированное освобождение дырок из ловушек и их рекомбинация с Cu^0 -центрами; б) термостимулированное освобождение электронов из Cu^0 -центров и их рекомбинация с Cu^{2+} -центрами; в) термостимулированная миграция Cu^0 -центров, их подход к дефектам, захватившим дырку с последующим излучательным электронным переходом в ионе Cu^+ . Реакция а) противоречит тому факту, что пик ТСЛ обусловлен примесью меди, а также данным по отжигу Cu^0 -центров, так как в дырочном процессе не может осуществляться необратимый переход одних Cu^0 -центров

в другие. Остальные две реакции не противоречат приведенным экспериментальным данным, но более предпочтительной является реакция в), так как основными дырочными центрами в данных образцах являются ионы Al , а не Cu^{2+} [13].

Если справедлива реакция в), то начальная стадия пика ТСЛ обусловлена термостимулированным уходом $Cu^0(I)$ - и/или $Cu^0(II-1)$ -центров из мест локализации. При этом часть их подходит к дырочным центрам, вызывая Cu^+ -люминесценцию, часть локализуясь на Cu^+ , создают $Cu^0(II-2)$ -центры. Высокотемпературная часть пика ТСЛ при 240 К, вызвана процессом с повышенной энергией активации и частотным фактором, обусловлена отжигом $Cu^0(II-2)$ -центров по аналогичному механизму. Вышеприведенную схему релаксационного процесса как наиболее вероятную не следует считать окончательно доказанной. Вполне возможно, что либо низкотемпературная, либо высокотемпературная стадия отжига Cu^0 -центров является электронной, а другая - атомно-электронной.

Результаты исследования $\alpha-SiO_2-Cu$ показывают, что "сложный" термоактивационный процесс отжига одного сорта ловушек двумя механизмами не описывается в представлениях модели ЭР. Более того, невозможность аппроксимации результатов эксперимента моделью ЭР является достаточным признаком одновременности нескольких механизмов, ответственных за кинетику релаксационного процесса.

З а к л ю ч е н и е

Приведенные результаты исследования электронных термоактивационных процессов в KBr и ионно-электронных термоактивационных процессов в $\alpha-SiO_2$ демонстрируют универсальность, границы применимости и информационные возможности модели ЭР. Модель является весьма универсальным способом описания кинетики термоактивационных процессов при помощи функции распределения элементарных релаксаторов по энергиям активации и частотным факторам. Являясь способом коли-

чественного описания релаксационного процесса при наличии дисперсии по энергиям активации, модель без дополнительных преобразований допускает непосредственную интерпретацию результатов в представлениях структурных дефектов, кинетических частиц и реакций с их участием.

Авторы благодарят А.Трухина и Я.Кляву за плодотворное обсуждение затронутых в работе вопросов, связанных с интерпретацией результатов исследования активированного медью кварца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория скоростей реакций. М., 1948. 584 с.
2. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. 328 с.
3. Chen R., Kirsh Y. Analysis of Thermally Stimulated Processes. Oxford etc., 1981, 351 p.
4. Закис Е.Р., Тале И.А. Основы метода кинетических частиц в описании процессов в стеклах. - Физ.хим.стекла, 1982, т.8, № 1, с.3-10.
5. Hoogenstraaten W. Electron Traps in Zinc-Sulphide Phosphors. - Philips Res.Repts, 1958, vol.13, p.515-693.
6. Gobrecht H., Hofmann D. Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique. - J.Phys.Chem.Solids, 1966, vol.27, p.509-522.
7. Tale I.A. Trap Spectroscopy by Fractional Glow Technique. - Phys.status solidi, a, 1981, vol.66, p.65-75.
8. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия луминесцирующих твердых тел. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т.45, с.245-252.
9. Itoh M., Tomi T., Nakamura K., Nakai Y. Kinetics of Recombination Luminescence in Potassium Halides Containing Tl-Ions. - J.Phys.Soc.Japan, 1976, vol.41, p.2052-2060.
10. Шендрик А.В., Силинь А.Р. Электродиффузия меди в кварце. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1973, т. 182, с.92-100.

11. Тале И.А., Тале В.Г. Активаторные центры захвата в сильнодегированных кристаллах $KBr-Tl$. - Учен.зап.Латв. ун-та, 1976, т.254, вып.5, с.142-155.

12. Була В.Г., Тале И.А. Исследования взаимодействия заряженных центров по спектрам энергий активации тепловой ионизации ловушек в KBr . - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1974, т.38, с.1277-1280.

13. Трухин А.Н. Модели экситонов в SiO_2 . - Физ.твердого тела, 1982, т.24, вып.4, с.993-997.

14. Аманис И.К., Клява Я.Г. Корреляция температурных зависимостей поведения парамагнитных центров и постоянной решетки α -кварца. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1980, № 3, с.84-89.

15. Amanis I.K., Kliava J.G., Trukhin A.N. EPR of Copper Atoms in α -Quartz. - Phys.status solidi, a, 1975, vol.31, p.K165-K167.

16. Владимиров В. Уравнения математической физики. М., 1971. 181 с.

Статья поступила 6 декабря 1982 года.

ЭФФЕКТЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛА ДЕФЕКТАМИ В РАСЧЕТАХ
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Л.Н.Канторович, А.Л.Шлюгер
Рижский медицинский институт
Химический факультет ЛГУ им.Петра Стучки

В в е д е н и е

При термическом возбуждении дефектов в кристаллах может происходить целый ряд процессов (термическая ионизация электронов дефекта, термоактивированные перескоки электронов (дырок) по ионам активатора, термостимулированная люминесценция, диффузия дефектов и т.д.), для выяснения микромеханизма которых необходимо знание потенциальных поверхностей системы (кристалл с дефектом) в начальном и конечном состояниях.

Для расчета потенциальных поверхностей необходимо исходить из уравнения Шредингера для всего бесконечного кристалла с дефектом. Из-за невозможности точного решения такой задачи обычно прибегают к ряду приближений. Так как точность результатов расчетов потенциальных поверхностей кристалла с дефектом в различных моделях в сильной степени зависит от приближений, мы кратко остановимся на некоторых из них. Это необходимо для правильной оценки степени точности различных теоретических результатов.

Одним из основных приближений в теории изолированных дефектов в кристаллах является рассмотрение конечного фрагмента (кластера), моделирующего кристалл с дефектом. При этом интуитивно предполагается, что возмущение кристалла дефектом локализовано в небольшой области, а возмущением кристалла вне рассматриваемого фрагмента, как правило, пре-

небрегают, считая кристалл идеальным. Для ионных систем в хорошем приближении можно считать, что возмущение кристалла дефектом сводится к сдвигу ионов из их положений равновесия (инерционная поляризация) и искажению их электронных оболочек (безынерционная поляризация). Это связано с медленно спадающим полем дефекта, убывающим в случае заряженных относительно кристалла дефектов на больших расстояниях, как $1/R$, где R - расстояние до дефекта, а в случае незаряженных - как $1/R^2$ из-за значительных смещений ионов ближайшего окружения дефекта.

Существуют различные подходы для расчета взаимодействия между дефектом и ионами кристалла. В настоящей работе рассматривается подход, основанный на использовании полуэмпирических квантово-химических методов полного и частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ПЦДП, ЧЦДП [1,2]) для расчета электронной структуры выбранного фрагмента в моделях молекулярного кластера (МК) [3] и расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) [4]. В этих моделях инерционную поляризацию можно учесть только для ионов фрагмента. В то же время в методах ПЦДП и ЧЦДП эффекты безынерционной поляризации могут быть учтены только за счет выбора параметров χ . Это объясняется, прежде всего, использованием минимального базисного набора и пренебрежением двухцентровыми кулоновскими интегралами типа (sp/ss) и (sp/sp) , описывающими, соответственно, заряд-дипольное и диполь-дипольное взаимодействие между электронными оболочками атомов.

Правильный учет искажений электронных оболочек в принципе возможен только при выходе за рамки приближений, лежащих в основе описанных методов, например, в методе пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием [1,2] или в неэмпирических расчетах [2]. Однако даже применение

* Однако степень этого учета остается неопределенной.

этих методов требует использования широких базисных наборов для учета поляризационных эффектов, что в настоящее время нереально [5-7]. Поэтому возникает необходимость в поисках другого подхода, который позволил бы, используя простые квантово-химические методы, дополнительно учесть поляризацию кристалла с дефектом внутри и вне кластера.

Одним из возможных подходов является учет эффектов поляризации путем расчета дипольных моментов на ионах кристалла, включая все заряд-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия. Заметим, что этот подход позволяет частично учесть также и так называемые корреляционные эффекты, ибо использует экспериментальные значения поляризуемостей ионов в кристалле.

Методика такого расчета поляризации была ранее предложена в ряде работ [8-17, 22] для случая изолированных дефектов. Однако она позволяет произвести последовательный учет всех взаимодействий только в предположении о малости смещений ионов из их положений равновесия для "узельных" дефектов (вакансия, ион замещения, F-центр и т.п.).

В настоящей работе в рамках изложенной выше модели развита методика, позволяющая для точечных дефектов любого типа в случае произвольных смещений ионов окружения (V_K, V_Z - центры, межузельные атомы, пары близких электронных и дырочных дефектов и т.п.) последовательно рассчитать энергию поляризации ими ионного кристалла. При этом произведен полный учет точечной симметрии системы.

Для исследования потенциальных поверхностей системы в начальном и конечном состояниях необходим расчет ее электронной структуры и поляризации кристалла в каждой точке поверхности.

Метод расчета

I. Дефект в кристалле вместе с его ближайшим окружением может быть представлен плотностью заряда $\rho(\vec{r})$. Она выбирается таким образом, чтобы моделировать отличие распределения электронной плотности внутри дефекта от его распределения в совершенном кристалле, связанное как с наличием дефекта, так и со смещением его ближайшего окружения. Смещения каждого иона моделируются двумя точечными зарядами, один из которых находится на самом ионе и имеет величину, полученную из квантово-химического расчета, а другой - в узле, из которого этот ион смещен, с величиной, противоположной по знаку заряду этого иона в совершенном кристалле. Собственно дефект можно моделировать, кроме того, совокупностью неточечных зарядов, соответствующих волновой функции дефекта, получаемой в квантово-химическом расчете. Таким образом, $\rho(\vec{r})$ можно представить в виде:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} Q_{\mu} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}) + \sum_{\nu} \varphi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{\nu}), \quad (1)$$

где Q_{μ} - точечные заряды, находящиеся в точках \vec{R}_{μ} , а $\varphi_{\nu}(\vec{r})$ - плотности заряда, центрированные в точках \vec{R}_{ν} . Например, в случае F-центра в первом приближении $\rho(\vec{r})$ можно представить квадратом модуля волновой функции F-центра и положительным точечным зарядом в анионной вакансии, равным заряду на катионе в совершенном кристалле. Если же учесть смещения ионов ближайшего окружения F-центра, то следует добавить еще точечные заряды, моделирующие смещенные ионы и (с противоположным знаком) пустые узлы, из которых они были смещены. Тогда электрическое поле \vec{E}_i на i -м атоме кристалла с дефектом в точке \vec{r}_i будет равно сумме поляризующего поля E^P , связанного с плотностью $\rho(\vec{r})$ заряда, и так называемого маделунговского поля $E^M(\vec{r})$ совершенного кристалла:

$$\vec{E}_i = \vec{E}^M(\vec{r}) + \vec{E}^P(\vec{r}) \quad (2)$$

Дипольные моменты $\overline{\mu}_i$ на атомах кристалла определяются из бесконечной системы линейных уравнений:

$$\sum_j \sum_{\beta} A_{i\alpha, j\beta} \mu_{j\beta} = \epsilon_{i\alpha}, \quad (3)$$

где индексы α, β нумеруют компоненты векторов ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$), а индексы i, j - атомы бесконечного кристалла, а

$$A_{i\alpha, j\beta} = \frac{1}{P_j} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) T_{\alpha\beta}(\overline{r}_i - \overline{r}_j), \quad (4)$$

$$T_{\alpha\beta}(\overline{r}) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^3} - \frac{3r_{\alpha} r_{\beta}}{r^5}. \quad (5)$$

Здесь P_j - поляризуемость j -го иона. В случае использования квантово-химических методов, учитывающих поляризацию ионов внутри МК, в систему (3) следует включить только ионы, находящиеся вне кластера. В случае же проведения отдельного расчета энергии поляризации всего кристалла с дефектом, очевидно, в (3) следует включить все ионы бесконечного кристалла. При этом атомы дефекта также могут быть включены в расчет, хотя это является грубым приближением для учета поляризации собственно дефекта. Существует и другая альтернатива: задавать дефект с помощью $\rho(\overline{r})$ и его поляризацию не учитывать.

Систему уравнений (3) относительно $\overline{\mu}_i$ можно решить точно только для "узельных" дефектов [14-17] в случае отсутствия смещения ионов окружения или в предположении малости таких смещений методом преобразования Фурье. В большинстве же практических случаев, когда смещения ионов ближайшего окружения дефекта велики, а дефект не является узельным (H, V_K -центры, например), такие методы неприменимы. Поэтому в данной работе мы будем использовать приближение Мотта и Литтлтона [8], когда система уравнений (3) решается только для ионов конечного фрагмента кристалла, а его размеры выбираются из соображений сходимости получаемых результатов.

Вне фрагмента дипольные моменты на ионах, достаточно удаленных от дефекта, находятся из макроскопических соображений через реактивное поле в диэлектрике:

$$\bar{\mu}(\bar{l}_s) = \beta_s \bar{E}^p(\bar{l}_s), \beta_s = \rho_s \frac{\epsilon + 2}{3\epsilon} + |Q_s| \frac{\sqrt{m_s v_c}}{m_s \omega} \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{4\pi\epsilon^2}} \frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad (6)$$

Здесь \bar{l}_s - радиус-вектор узла идеальной подрешетки сорта S ($S = 1$ и $S = 2$ для катионного или анионного узлов) вне фрагмента, ρ_s - поляризуемость, M_s - масса, а Q_s - заряд на ионе сорта S , ϵ - статическая, ϵ_∞ - высокочастотная диэлектрическая проницаемость кристалла, ω_c - граничная частота продольных оптических фононов, v_c - объем элементарной ячейки кристалла. Подчеркнем, что в (6) учитывается как безынерционная, так и инерционная поляризация ионов вне фрагмента; смещения ионов фрагмента предполагаются заданными.

В результате система (3) превращается в конечную систему уравнений для определения дипольных моментов $\bar{\mu}_i$ на атомах фрагмента, причем вместо (2) в (3) стоит

$$\bar{E}_i = \bar{E}^p(\bar{r}_i) + \bar{E}^m(\bar{r}_i) + \bar{E}^w(\bar{r}_i), \quad (7)$$

$$\text{где } E_\alpha^w(\bar{r}) = -\sum_l \sum_s \beta_s \sum_\gamma T_{\alpha\gamma}(\bar{r} - \bar{l}) E_\gamma^p(\bar{l}_s) \quad (8)$$

есть дипольное поле остатка кристалла (вне фрагмента), поляризованного согласно (6) (суммирование в (8) проводится по всему бесконечному кристаллу вне фрагмента, \bar{l} - вектор трансляции подрешетки l сорта; подробнее см. Приложение I).

2. Сдвиг одноэлектронных уровней дефекта определяется матричным элементом $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$, где Ψ - волновая функция (молекулярная орбиталь) электрона дефекта, а

$$V(\bar{r}) = \sum_l \bar{\mu}_l \frac{\bar{r} - \bar{r}_l}{|\bar{r} - \bar{r}_l|^3} \quad (9)$$

есть потенциал поляризованного дефектом кристалла. Суммирование в (9) распространяется на все ионы кристалла вне дефекта (см. Приложение I). Заметим, что включение $V(\bar{r})$ в

матричные элемента оператора Фока означало бы самосогласованный учет эффектов электронной поляризации (ср. с [13]).

3. Энергия поляризации W_p кристалла с дефектом включает в себя диполь-дипольные и заряд-дипольные взаимодействия, а также изменение собственной энергии ионов кристалла за счет искажения их электронных оболочек [14, 17]. Последняя величина обычно полагается в виде $\mu_i^2/2P_i$, квадратичном по полю [18]. В результате получается следующая формула:

$$W_p = -\frac{1}{2} \sum_i \bar{\mu}_i [\bar{E}^p(\bar{r}_i) + \bar{E}^m(\bar{r}_i)], \quad (10)$$

где суммирование распространяется на все рассматриваемые ионы кристалла с дефектом (см. Приложение I).

4. Использование симметрии системы позволяет существенно упростить как расчет дальнедействующего поля E^m и энергии поляризации W_p (см. Приложение I), так и решение системы уравнений (3) (Приложение II).

Интуитивно ясно, что направления дипольных моментов на ионах должны коррелировать с направлением поляризующего их поля E_i . В работах [8-10] предполагалось, что эти направления совпадают для всех атомов кристалла. Однако, как показано в настоящей работе, учет диполь-дипольных взаимодействий между ионами приводит к тому, что такое совпадение имеет место не для всех ионов (см. Приложение II).

Ориентация $\bar{\mu}_i$ на ионах, входящих в (3), определяется локальной группой иона [19], т.е. подгруппой H точечной группы симметрии системы, оставляющей на месте рассматриваемый ион. Это приводит к тому, что если H содержит ось симметрии C_n , то $\bar{\mu}_i$, как и E_i , направлены вдоль этой оси; если же H содержит лишь плоскость симметрии σ , то можно только утверждать, что $\bar{\mu}_i$ и E_i принадлежат σ , т.е. в общем случае могут быть и не коллинеарны. Если же H содержит только единичный элемент, то направление $\bar{\mu}_i$ может быть получено только в результате решения системы (3).

Но даже в последнем случае учет симметрии системы существенно упрощает расчет. Это объясняется тем, что группа G симметрии системы (фрагмента) и поля $\bar{\epsilon}_i$, поляризующего его атомы, совпадают. Это связано с симметрией $\bar{\rho}(r)$, определяющейся той же группой G . Математически отмеченное обстоятельство выражается как в коммутативности матрицы $A = \|A_{i\alpha, j\beta}\|$ в (3) с матрицами $D(g)$ преобразований группы G для $\forall g \in G$, так и неизменностью вектора-столбца $\bar{\epsilon} = \|\epsilon_{i\alpha}\|$ при всех таких преобразованиях (см. Приложение II). В результате систему (3) достаточно решить только для одного из атомов орбиты [19], т.е. совокупности атомов, находящихся на одном и том же расстоянии от центра симметрии системы и переходящих друг в друга под действием преобразований $g \in G$. Кроме того, поляризующее поле также достаточно вычислить только для одного атома каждой орбиты.

Возможен, как показано в Приложении II, и иной подход к учету симметрии системы, основанный на построении симметризованных комбинаций величин $\bar{\mu}_i$ и $\bar{\epsilon}_i$, что позволяет матрицу A в (3) заменить на A' , имеющую квазидиагональный вид.

При расчете поляризации ионов вне выбранного фрагмента обычно используется предположение (6) о коллинеарности $\bar{\mu}(\bar{l}_s)$ и $\bar{E}^P(\bar{l}_s)$, что, как показано выше, не всегда верно. Степень коллинеарности $\bar{\mu}(\bar{l}_s)$ и $\bar{E}^P(\bar{l}_s)$ тем выше, чем дальше рассматриваемый ион \bar{l}_s от дефекта [14]. Это является дополнительным аргументом в пользу необходимости рассмотрения больших фрагментов, что возможно только при полном учете симметрии системы.

Следует отметить, что в случае дефектов с существенной примесью ковалентной связи (например, V_K^-, V_2^-, H -центры) рассмотрение составляющих их атомов как поляризующихся ионов в рамках описанного подхода не совсем корректно. Поэтому требуется отдельное рассмотрение взаимодействия внутри моделирующих такие дефекты квазимолекул, например, так, как это сделано в работе [12].

Результаты расчетов

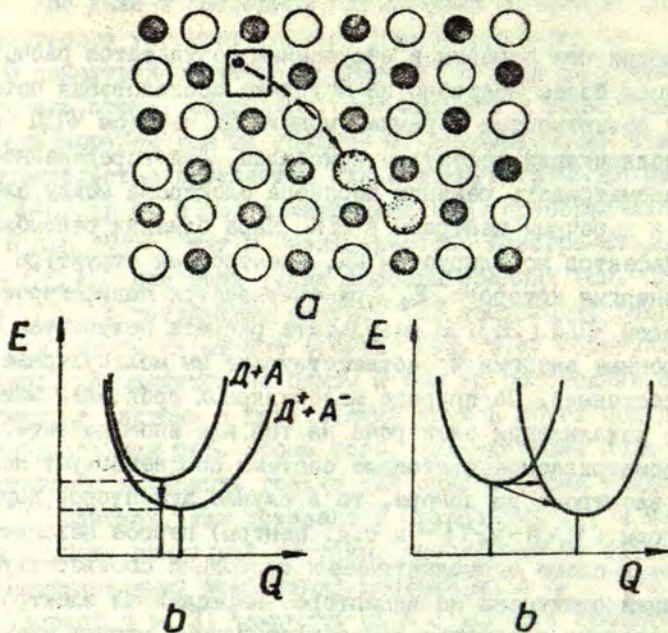
Прежде чем перейти к обсуждению результатов расчетов, остановимся более подробно на методике исследования потенциальных поверхностей в рамках модели МК методом ЧЦДП с учетом поляризации дефектами кристалла. Для определенности будем рассматривать реакцию переноса электрона между электронным и дырочным центрами в МК. Пара близких рекомбинирующих дефектов моделируется МК, электронная структура и полная энергия которого, E_+ , рассчитывается модифицированным методом ЧЦДП [25]. В результате расчета получаются одноэлектронные энергии и соответствующие им молекулярные орбитали состояний. По природе молекулярных орбиталей можно судить о локализации электрона на том или ином дефекте. Если рассматриваемое состояние системы соответствует локализации электрона на доноре, то в случае акцепторов дырочной природы (V_K-H, V_2-T^{+1} и т.д. центры) первое незанятое состояние в схеме одноэлектронных состояний соответствует локализации электрона на акцепторе. Пересаживая электрон в это состояние и проводя самосогласованный расчет электронной структуры всей системы, получаем полную энергию пары дефектов в конечном состоянии, т.е. после перехода электрона. Существенно, что пространственная структура, т.е. смещения ионов в МК, моделирующем дефекты и их пару, рассчитывается тем же методом.

Т а б л и ц а

Энергии радиационно-туннельных переходов электрона между электронными и дырочными дефектами (эВ)

Характеристика	LiF		KCl		
	$\{F, H\}_{(110)}$	$\{F, V_K\}_{(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)}$	$\{F, H\}_{(110)}$	$\{F, H\}_{(220)}$	$\{F, V_K\}_{(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)}$
ΔE^0	1,0	0,9	1,4	-2,6	0,4
$-\Delta W_p$	1,5	0,9	1,3	2,4	1,4
ΔE	2,5	1,8	2,7	-0,2	1,8
	(1,3)*	(2,8)		(1,5)	(2,6)

* Величины в скобках - значения ΔE для пар далеких дефектов.



Р и с. 1. Схематическое изображение путей туннельной перезарядки радиационных дефектов в ЩГК.

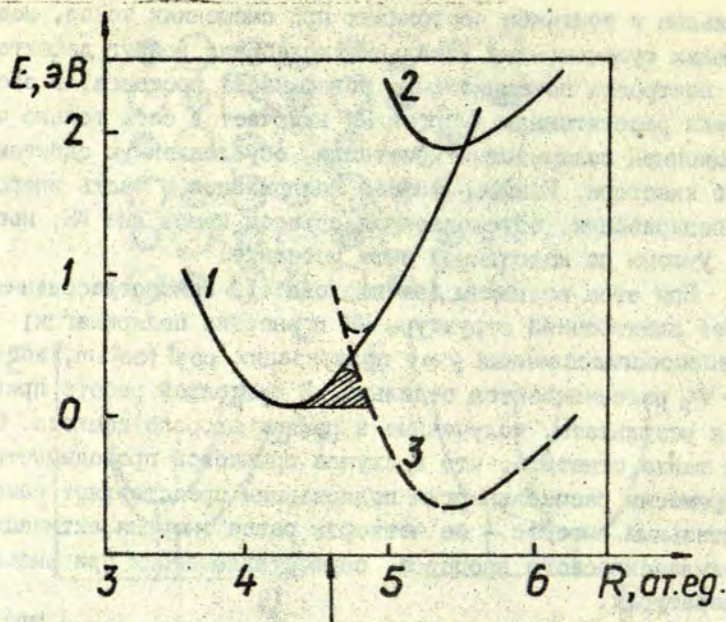
а - пара близких F-и H-центров в решетке ЩГК; б - сечение потенциальных поверхностей пары дефектов до $(D+A)$ и после (D^+A^-) -перезарядки по обобщенной координате Q , соответствующее возможности радиационно-туннельного (вертикального) перехода; в - аналогичное сечение для случая безизлучательного или "косого" излучательного перехода.

Это позволяет считать разность полных энергий МК, моделирующего пару дефектов, ΔE^0 в начальном и конечном состояниях системы при расположении ядер, соответствующем локализации электрона на доноре (рис.1), оценкой энергии "вертикального" перехода системы. Приближение Франка - Кондона, т.е. "вертикальность" перехода, является достаточно хорошим для прямых радиационно-туннельных переходов электрона (РТП) [25]. В случае, когда РТП невозможен или маловероятен (рис.1,б), необходимо исследовать изменение полной энергии системы в

начальном и конечном состояниях при смещениях ионов, моделирующих существенные локальные колебания вокруг дефектов, т.е. построить потенциальную поверхность процесса. В обоих случаях рассчитанная энергия МК включает в себя только часть инерционной поляризации кристалла, обусловленную сдвигом ионов кластера. Безынерционная поляризация и часть инерционной поляризации, обусловленная сдвигом ионов вне МК, могут быть учтены по изложенной выше методике.

При этом возможны два подхода: 1) самосогласованный расчет электронной структуры МК и энергии поляризации; 2) несамосогласованный учет поляризации *post factum*, когда E_f и W_p рассчитываются отдельно. В настоящей работе приводятся результаты, полученные в рамках второго подхода. Следует также отметить, что в случае прыжковой проводимости по примесям расчет энергии поляризации представляет самостоятельный интерес - ее четверть равна энергии активации квазиклассического процесса, осуществляющегося при высоких температурах.

В таблице приведены рассчитанные нами энергии РТП электрона в парах F-, H- и F_2V_K -центров, расположенных на различных взаимных расстояниях. Величины ΔE^0 и ΔW_p оказываются сравнимыми, что существенно для предсказания возможности появления и спектральной области наблюдения РТП, что свидетельствует о необходимости учета эффектов поляризации. Из приведенных результатов следует также важный вывод о том, что энергия РТП даже в случае отсутствия кулоновского взаимодействия между дефектами в начальном и конечном состояниях (F_2V_K -пара) существенно зависит от расстояния между дефектами, что может приводить к неоднородному уширению и сдвигу максимума спектров РТП. Этот эффект в сильной степени обусловлен изменением ΔW_p при изменении расстояния в паре дефектов вследствие неаддитивности поляризации кристалла парой близких дефектов. Рассчитанная таким образом величина энергии РТП для пары хорошо разделенных F- и V_K -центров (2,6 эВ) хорошо согласуется с экспериментальной (2,3 эВ).



Р и с. 2. Рассчитанные сечения потенциальных поверхностей ближайших $Tl^{+}-V_K$ -центров по колебательной координате, соответствующей валентной моде колебаний V_K -центра.

Кривые соответствуют: 1 - пара $Tl^{+}-V_K$; 2 - пара $Tl^{++}-V_K^{-}$ без учета переполаризации кристалла дефектами; 3 - пара $Tl^{++}-V_K^{-}$ с учетом энергии переполаризации. Стрелкой на оси абсцисс показано равновесное расстояние "свободного" V_K -центра, рассчитанное тем же методом.

На рис. 2 приведено сечение по координате, соответствующей валентному колебанию V_K -центра, рассчитанной нами потенциальной поверхности рекомбинации ближайших Tl^{+} -и V_K -центров в кристалле KCl . Движение по этой координате требует преодоления минимального активационного барьера ($\approx 0,3$ эВ). Видно, что неучет энергии поляризации в данном случае приводит к качественно неверному результату - рекомбинация оказывается эндотермичной. Учет ΔW_p показывает возможность в этой системе туннельной безызлучательной рекомбинации, что согласуется с экспериментальными

данными [26]. Причем отмеченная выше величина ΔW_p в зависимости от расстояния между дефектами может привести и к изменению величины барьера рекомбинации.

Таким образом, последовательный учет эффектов поляризации кристалла дефектами в расчетах потенциальных поверхностей термоактивированных процессов приводит к выводу о необходимости появления неоднородного уширения спектров ТСЛ и возможности изменения энергии активации процессов в зависимости от расстояния между дефектами даже в отсутствие кулоновского взаимодействия между ними.

Авторы благодарны Е.Котомину и И.Тале за постоянный интерес к работе и А.Нунбергу за полезные замечания.

Приложение I

Расчет поляризации кристалла дефектом

1. Вычисление $\bar{E}^{\mu}(\bar{\Gamma})$ в (8) основано на представлении суммирования по узлам l_s идеальной решетки вне фрагмента в виде разности двух слагаемых: $\bar{E}^{\infty}(\bar{\Gamma})$, в котором суммирование ведется по узлам \bar{l}_s всего идеального кристалла, и $\bar{E}^d(\bar{\Gamma})$, где оно проводится только для идеальных узлов решетки, находящихся внутри фрагмента. Бесконечное суммирование в $\bar{E}^{\infty}(\bar{\Gamma})$ выполняется путем разложения в ряды Фурье по зоне Бриллюэна (ЗБ) тензоров $T_{\alpha\beta}(\bar{\Gamma} - \bar{l}_s)$ (5) и векторов $E_{\alpha}^p(\bar{l}_s)$ в узлах идеального кристалла. В результате $\bar{E}^{\infty}(\bar{\Gamma})$ выражается через интеграл по ЗБ от произведения упомянутых Фурье-образов, которые вычисляются методом Эвальда [20]. Интегрирование проводится согласно работе [21]. Использование симметрии системы позволяет ограничиться интегрированием только по неприводимой части ЗБ.

2. Аналогично вычисляются W_p и $V(\bar{\Gamma})$ (см. (10) и (9)). Возникающая при интегрировании по ЗБ особенность типа $1/q^2$ при $\bar{q} \rightarrow 0$ (\bar{q} - вектор из ЗБ) устраняется по методу [16].

Учет симметрии системы

1. Если $\epsilon_{i\alpha}^\lambda$ - α -я компонента поля (7) на i -м атоме λ -й орбиты, а $C(g)$ -матрица 3-мерных вращений, соответствующая операции g точечной группы G -системы, то из полносимметричности $Q(\Gamma)$ следует, что для $\forall g \in G$.

$$\epsilon_{j\alpha}^\lambda = \sum_{\beta} C_{\beta\alpha}(g) \epsilon_{i\beta}^\lambda \quad (\text{II.1})$$

Здесь j - номер атома орбиты, в который переходит атом i при действии операции $g \in G$. Таким образом, достаточно определить поле (7) только на первом атоме каждой орбиты.

2. Введем матрицу преобразования $D(g) = R(g) \times C(g)$ [23], где $R(g)$ - состоящая из единиц и нулей матрица, соответствующая преобразованию атомов друг в друга; тогда (II.1) можно записать в виде $\epsilon = D(g) \epsilon$ для $\forall g \in G$, где $\epsilon = \|\epsilon_{i\alpha}^\lambda\|$ - вектор-столбец.

3. Введем матрицу $A = \|A_{i\alpha}^{\lambda, \nu}, j_{\beta}\|$ (4); тогда $AD(g) = D(g)A$ для $\forall g \in G$. Отсюда получим, что $\mu = D(g)\mu$ для $\forall g \in G$, где $\mu = \|\mu_{i\alpha}^\lambda\|$. Следовательно, величины $\mu_{i\alpha}^\lambda$ преобразуются аналогично $\epsilon_{i\alpha}^\lambda$ по (II.1). Поэтому достаточно ограничиться нахождением $\mu_{i\alpha}^\lambda$ только на первых атомах орбит, что существенно понижает порядок системы (3).

4. Коллинеарность векторов $\mu_{i\alpha}^\lambda$ и $\epsilon_{i\alpha}^\lambda$ можно исследовать, если написать формулы их преобразования типа (II.1) для $\forall h \in N$, где N - локальная группа симметрии иона.

5. Наконец, существует и более стандартный путь. С помощью унитарной трансформационной матрицы T [24] строятся симметризованные комбинации $\mu' = T\mu$ и $\epsilon' = T\epsilon$ величин $\mu_{i\alpha}^\lambda$ и $\epsilon_{i\alpha}^\lambda$. Они удовлетворяют уравнению $A'\mu' = \epsilon'$ с матрицей $A' = TAT^{-1}$, имеющей, согласно теореме Вигнера [23], квазидиагональный вид. Энергия поляризации W_p тогда выражается через скалярное произведение векторов μ' и ϵ' .

ЛИТЕРАТУРА

1. Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill. N.-Y., 1970, p.214.
 2. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М., 1976. 219 с.
 3. Эварестов Р.А. Применение молекулярных моделей для расчета электронной структуры твердых тел. - В кн.: Методы квантовой химии. Черноголовка, 1978, с.114-124.
 4. Evarestov R.A. Use of Representative Points of the Brillouin Zone for the Self-Consistent Calculations of Solids in the Large Unit Cell Approach. - Phys.status solidi, b, 1975, vol.72, N.2, p.569-578.
 5. Spiekermann M. Coupled Calculation of Vibrational Frequencies and Intensities I. Calculation of Intensities by a CNDO/2 Method with Extended Basis Set. - Theor.chim.acta, 1980, vol.54, N 4, p.301-313.
 6. Raudino A. Solute Polarization Effects on the Solvation Energy. - J.Chem.Soc.Faraday Trans., II, 1981, vol.77, N 12, p.2365-2372.
 7. Chaney R.C., Lin C.C. Electronic Structure of the F-Center in a Lithium Fluoride Crystal by the Method of Linear Combination of Atomic Orbitals. - Phys.Rev.B, 1976, vol.13, N 2, p.843-851.
 8. Mott N.F., Littleton M.J. Conduction in Polar Crystals. I. Electrostatic Conduction in Solid Salts. - Trans.Farad.Soc., 1938, vol.34, p.485-499.
 9. Pre F.K., du Hutner R.A., Rittner E.S. Concerning the Work of Polarization in Ionic Crystals of the NaCl Type. III. Numerical Results for a Single Charge in the Rigid Lattice. - J.Chem.Phys., 1950, vol.18, N 3, p.379-380.
 10. Jette A.N., Gilbert T.L., Das T.P. Theory of the Selftraped Hole in the Alkali Halides. - Phys.Rev., 1969, vol.184, N 3, p.884-894.
- II. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978, т.2. 569 с.
12. Эварестов Р.А. Расчет оптических спектров М-центра окраски в щелочно-галогидных кристаллах. - Вестн. ЛГУ, 1964, № 22, Сер. физики и химии, вып.4, с.37-44

13. Abarenkov I.V., Antonova I.M. F-Centre in KCl with the Extended Polarizable Ion Lattice Model. - Phys. status solidi, b, 1974, vol.65, N 1, p.325-332.
14. Bounds P.J., Munn R.W., Polarization Energy of a Localized Charge in a Molecular Crystal. - ChemPhys., 1979, vol.44, N 1, p.103-112.
15. Толпыго К.В., Томасевич О.Ф. Волновые функции и энергия зонного электрона в кристалле NaCl . - Укр.физ.ж., 1958, т.3, № 2, с.145-167.
16. Разаренова Л.К., Тележкин В.А., Толпыго К.В. Электростатическая энергия автолокализованной дырки в щелочно-галогидных кристаллах (\sqrt{N} -центра). - Физ.твёрдого тела, 1978, т.20, вып.6, с.1836-1838.
17. Wielopolski P., Stecki J. On the Polarizational Energy of the Schottky Defect. - Acta phys.polon., 1973, vol.A44, N 2, p.195-200.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. М., 1974, т.III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. 752 с.
19. Смирнов В.П., Эварестов Р.А. Полная и локальная симметрия при теоретико-групповом анализе состояний молекул. - Теор.и эксперимент.хим., 1980, т.16, № 2, с.215-219.
20. Займан Дж. Принципы теории твёрдого тела. М., 1974. 472 с.
21. Chadi D., Cohen M. Special Points in the Brillouin Zone. - Phys.Rev.B, 1973, vol.8, N 12, p.5747-5753.
22. Wang I.C. Local Fields Near a Point-Charge Defect in Cubic Ionic Crystals. - Phys.Rev.B, 1980, vol.22, N 6, p.2725-2730.
23. Петрашень М.И., Трифонов Е.Д. Применение теории групп в квантовой механике. М., 1967. 308 с.
24. Ловчиков В.А. Учет симметрии в квантовохимических расчетах кристаллов и молекул. Автореф.дис.на соиск. учен. степени канд. физ.-мат.наук. Л., 1978. 23 с.
25. Шлюгер А.Л. Электронная структура и туннельная рекомбинация радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. Автореф.дис.на соиск. учен. степени канд.физ.-мат. наук. М., 1981. 26 с.
26. Алукер Э.Д., Семенова В.Н. О механизме ионизации активатора в щелочно-галогидных кристаллах при низких температурах. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1973, № 5, с 12-17.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ТОКА
В РЕЖИМЕ ФРАКЦИОННОГО НАГРЕВА

П.Я.Гурдзиелс
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Одними из основных методов исследования центров захвата в твердом теле являются методы термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и термостимулированной проводимости (ТСП). Однако непосредственное определение точных параметров центров захвата этими методами представляет определенные трудности. Наряду с этими, общими для обоих методов, трудностями, при измерении ТСП добавляются еще трудности, характерные для измерения слабых токов. Поэтому методика для ТСЛ в целом разработана гораздо лучше, чем для ТСП.

В связи с вышеотмеченным, целью настоящей работы является анализ особенностей методики определения энергии активации по измерениям ТСП и ТСЛ в режиме фракционного нагрева и влияния этих особенностей на полученный результат.

Разными авторами были разработаны, в основном для ТСЛ, приближенные методы определения энергетической глубины центров захвата (см., напр., обзоры [1-3]). Точность этих методов зависит от порядка кинетики процесса рекомбинации, наличия повторного захвата и т.д. Наиболее перспективными оказались метод изохронного отжига и метод начальных приращений [2,3].

Метод изохронного отжига [3] включает в себя между процессами возбуждения и измерения кривых ТСЛ предваритель-

ный отжиг образца при определенной температуре. Энергия активации при этом может быть определена по измеренным кривым ТСЛ любым из существующих методов. При изменении температуры изохронного отжига меняется распределение носителей заряда по центрам захвата, поэтому метод имеет улучшенную разрешающую способность по энергиям активации.

Методом начальных приращений энергия активации определяется по начальным участкам ТСЛ, где опустошение центров захвата незначительно и им можно пренебречь. В таком случае имеет место [10]

$$I = n_3 s \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где I - интенсивность свечения, E - энергия активации, T - температура, s - частотный фактор, n_3 - приблизительно постоянная в некотором районе температур концентрация носителей зарядов на центрах захвата. Тогда начальный участок кривой ТСЛ в координатах $(nI$ от $1/kT$ представляет прямую, наклон которой равен $(-E)$, т.е. можно определить энергию активации термического освобождения носителей заряда. Однако шум, туннельная люминесценция, темновые токи и чувствительность аппаратуры не всегда позволяют проводить измерения в режиме "достаточно малого сигнала", что приводит к погрешности определения энергии активации.

Дальнейшее развитие в случае ТСЛ метод начальных приращений получил в работах Гобрехта и Хофмана [4] и Тале [5].

Упомянутые авторы применяют режим циклического нагрева - охлаждения, увеличивая с каждым циклом максимальную температуру в цикле. При этом методе, получившем название метода фракционного нагрева, для текущего цикла предыдущий цикл, по существу, является предварительным отжигом. Энергия активации определяется как арифметическое среднее энергий активации, определенных по наклону кривых $(nI$ ($1/kT$), измеренных как при нагреве, так и при последующем охлаждении. В результате данный метод позволяет учитывать опустошение центров захвата в цикле измерения $I(T)$ и увеличивает разрешающую способность метода.

Внешнее сходство кривых ТСП и ТСЛ способствовало применению для анализа кривых ТСП тех же методов и соотношений, которые применялись для обработки результатов ТСЛ. Необоснованность этого подхода теоретически показали Чен [6,8,9] и Саундерс [12]. Многие авторы в эксперименте наблюдали сдвиги максимумов кривых ТСП и ТСЛ, обусловленных одним и тем же центром захвата (см., напр., [6]). Поэтому для решения поставленной в работе задачи следует проанализировать вытекающие из кинетических уравнений различия в кривых ТСЛ и ТСП.

Основные соотношения между ТСЛ и ТСП

Для простоты и наглядности результатов мы будем пользоваться одноуровневой полупроводниковой моделью. Основные результаты сохраняются и для многоуровневой модели, однако для функции, отражающей распределение захваченных носителей заряда по энергиям, могут иметь место некоторые особенности, поскольку последняя определяется по сути дела из температурных зависимостей интенсивности свечения и величины тока, а не из концентрации освобожденных носителей заряда.

Связь между ТСЛ и ТСП одного и того же центра в полупроводниковой модели термостимулированного процесса вытекает из кинетических уравнений [7]

$$\sigma = \tau \mu e I \quad (2)$$

где σ - проводимость образца, τ - время жизни свободных носителей заряда, μ - их подвижность, e - заряд электрона. Отсюда следует, что кривые ТСП и ТСЛ будут совпадать с точностью до постоянного множителя только в случае, когда подвижность и время жизни свободных носителей заряда не зависят от температуры, что представляется маловероятным. Это может повлечь за собой некоторое несовпадение энергий активации, полученных методом фракционного нагрева для ТСЛ и ТСП. К сожалению, точный вид этих зависимостей без допол-

нительных экспериментов, как правило, нельзя установить. Поэтому для оценки возможного несовпадения определенных энергий активаций рассмотрим решения кинетических уравнений для кинетик первого и второго порядка.

Для кинетики первого порядка без повторного захвата носителей заряда интенсивность ТСЛ определяется выражением [10]

$$I = n_{30} s \exp \left[-\frac{E}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dT \right], \quad (3)$$

где n_{30} - начальная концентрация (при $T=T_0$) носителей заряда на центрах захвата, β - скорость нагрева. Учитывая (2), для ТСП получаем [7]

$$\sigma = n_{30} s \exp \left[-\frac{E}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dT \right] \epsilon \mu \tau, \quad (4)$$

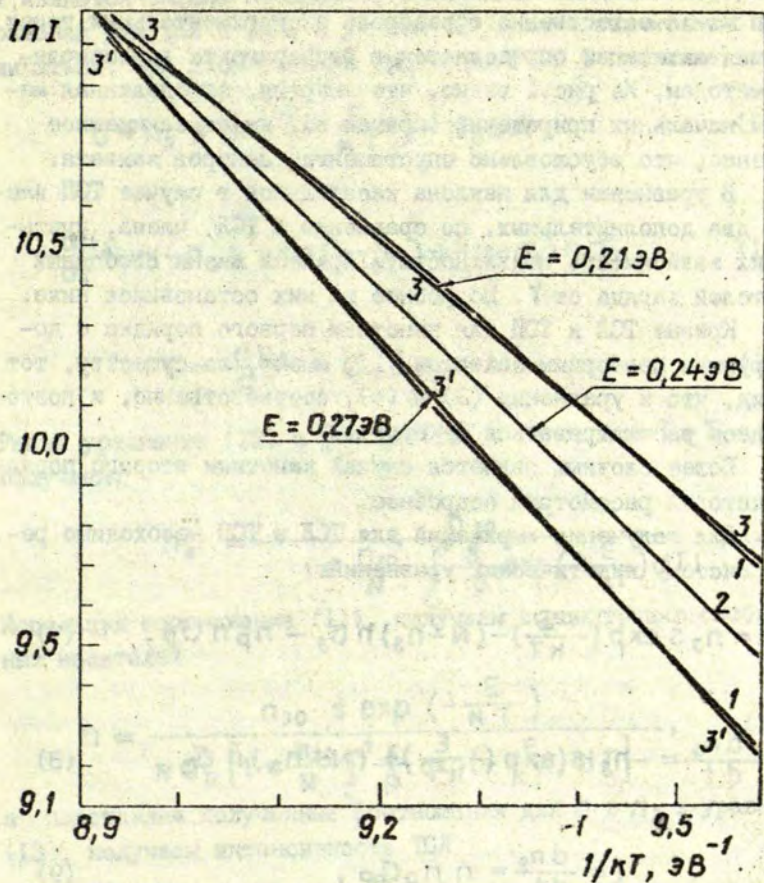
Типичная кривая, определенная уравнением (3) для одного цикла нагрева - охлаждения в области температур, где происходит значительное опустошение центров захвата, показана на рис. 1 (кривая 1).

Для наклона касательной в координатах $\ln I$ ($1/kT$) получаем для ТСЛ и ТСП, соответственно:

$$\frac{d(\ln I)}{d(1/kT)} = -E + kT^2 \frac{s}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right), \quad (5)$$

$$\frac{d(\ln \sigma)}{d(1/kT)} = -E + kT^2 \frac{s}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) + \frac{d(\ln \tau)}{d(1/kT)} + \frac{d(\ln \mu)}{d(1/kT)}. \quad (6)$$

Второй член в уравнениях (5) и (6) учитывает опустошение центров захвата в процессе освобождения носителей заряда. Для ветви нагрева ($\beta > 0$) этот член положителен, а для ветви охлаждения ($\beta < 0$) - отрицателен. Поэтому при заданной температуре среднее значение наклона касательных обеих ветвей в случае ТСЛ равно $(-E)$ (см. рис. 1, прямая 2).



Р и с. 1. Кривая ТСЛ одного цикла фракционного нагрева в координатах $\ln I$ (i/kT) (I), прямые с наклоном $(-E)$, определенные методом фракционного нагрева (2), методом начальных приращений для ветви нагрева (3) и охлаждения (3').

Однако такой метод определения энергии активации малопригоден из-за естественного разброса экспериментальных точек. Энергия активации определяется в эксперименте вышеописанным методом. Из рис. I видно, что энергия, определенная методом начальных приращений (прямая 3), имеет заниженное значение, что обусловлено опустошением центров захвата.

В уравнении для наклона касательной в случае ТСП имеются два дополнительных, по сравнению с ТСЛ, члена, учитывающих зависимость подвижности и времени жизни свободных носителей заряда от T . Подробнее на них остановимся ниже.

Кривые ТСЛ и ТСП для кинетики первого порядка с доминирующим повторным захватом [11] имеют, по существу, тот же вид, что и уравнения (3) и (4), соответственно, и поэтому здесь рассматриваться не будут.

Более сложным является случай кинетики второго порядка, который рассмотрим подробнее.

Для получения выражений для ТСЛ и ТСП необходимо решить систему кинетических уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = n_3 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - (N - n_3) n \sigma_3 - n_p n \sigma_p, \quad (7)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -n_3 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + (N - n_3) n \sigma_3, \quad (8)$$

$$I = \frac{dn_p}{dt} = n_p n \sigma_p, \quad (9)$$

где n - концентрация свободных носителей заряда, N - полная концентрация центров захвата, n_p - концентрация центров рекомбинации, σ_p - постоянная рекомбинации, σ_3 - постоянная захвата, t - время. Для решения этой системы уравнений обычно принимается $\sigma_p = \sigma_3$, $n_p = n_3$ и $dn/dt = 0$ (необходимо для получения аналитического решения системы уравнения (7-9)). Это означает, что время жизни свободных носителей равно

$$\tau = \frac{1}{\sigma_p n_p} = \frac{1}{\sigma_p n_3} \quad (10)$$

и является сильно меняющейся величиной. Следовательно, выражения для ТСЛ и ТСП, с учетом (2), должны значительно различаться. При этом система уравнений (7-9) принимает вид

$$0 = n_3 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - \sigma_p n N, \quad (II)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -n_3 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + (N - n_3) n \sigma_p, \quad (I2)$$

$$I = \frac{dn_3}{dt} = \sigma_p n n_3. \quad (I3)$$

Решая уравнение (I2) с учетом (II) и того, что $T = T_0 + \beta t$, получаем:

$$n_3 = \frac{n_{30}}{1 + \frac{n_{30}}{N} \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT}. \quad (I4)$$

Используя соотношение (II), получаем концентрацию свободных носителей

$$n = \frac{n_{30} s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N \sigma_p \left[1 + \frac{n_{30}}{N} \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]}, \quad (I5)$$

а, подставляя полученные соотношения для n и n_3 в уравнение (I3), получаем интенсивность ТСЛ

$$I = \frac{n_{30}^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N \left[1 + \frac{n_{30}}{N} \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^2}, \quad (I6)$$

т.е. типичное уравнение для кинетики второго порядка. Уравнения (I5) и (I6) показывают, что прямое перенесение методов определения энергетической глубины центров захвата, применяемых для кривых ТСЛ, на кривые ТСП, вообще говоря, недопустимо.

Для выявления возможностей метода фракционного нагрева напишем уравнения для наклона касательной в координатах

$\ln I$ и $\ln \sigma$ от $1/kT$, используя уравнения (I5) и (I6):

$$\frac{d(\ln I)}{d(1/kT)} = -E + 2 \frac{S}{\beta} \frac{kT^2 n_{30} \exp(-\frac{E}{kT})}{N \left[1 + \frac{n_{30}}{N} \int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp(-\frac{E}{kT}) dT \right]} \quad (I7)$$

$$\frac{d(\ln \sigma)}{d(1/kT)} = -E + \frac{S}{\beta} \frac{kT^2 n_{30} \exp(-\frac{E}{kT})}{N \left[1 + \frac{n_{30}}{N} \int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp(-\frac{E}{kT}) dT \right]} + \frac{d(\ln \sigma_p)}{d(1/kT)} + \frac{d(\ln \mu)}{d(1/kT)} \quad (I8)$$

Уравнения (I7), (I8) позволяют заключить, что измерения ТСП менее чувствительны к опустошению центров захвата, чем измерения ТСЛ, а, в свою очередь, кинетика второго порядка менее чувствительна, чем кинетика первого порядка как для ТСЛ, так и для ТСП. Это следует из того, что во всех случаях

$$\frac{n_{30}}{N \left[1 + \frac{n_{30}}{N} \int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp(-\frac{E}{kT}) dT \right]} < 1 \quad (I9)$$

Прежде чем продолжить анализ, следует отметить то, что третьи члены уравнений (I8) и (6) оказываются равными, если учесть соотношение (I0), и то, что концентрация центров рекомбинации P_p в случае кинетики первого порядка - величина постоянная.

Из сопоставления уравнений (5) и (6), а также (I5) и (I6) следует, что энергия активации, определенная по ТСЛ, должна отличаться от определенной по ТСЛ из-за зависимостей подвижности и постоянной рекомбинации от температуры.

Для зависимости подвижности μ от температуры в большинстве случаев имеет место [7]:

$$\mu = \mu_0 T^\alpha, \quad (20)$$

где μ_0 - постоянный множитель; а в зависимости от механизма рассеяния

$$-\frac{3}{2} \leq \alpha \leq \frac{3}{2} \quad (21)$$

Отсюда следует

$$\frac{d(\ln \mu)}{d(1/kT)} = -\alpha kT, \quad (22)$$

а ошибка, вносимая в определение энергии, равна

$$\Delta E_{\mu} = -\alpha kT. \quad (23)$$

Время жизни свободных носителей заряда может зависеть от температуры вследствие изменения концентрации пустых центров рекомбинации от температуры из-за их заполнения термически освобожденными носителями заряда и вследствие зависимости постоянной рекомбинации от температуры.

Крайний случай вышерассмотренной зависимости - это кинетика второго порядка, где $n_3 = p_3$, т.е. концентрация центров рекомбинации меняется от n_{30} до нуля, а время жизни стремится к бесконечности. Однако эта зависимость, как следует из уравнений (17) и (18), ослабляет лишь зависимость точности результатов от степени опустошения центров захвата и "растягивает" высокотемпературную часть максимума ТСП.

Зависимость постоянной рекомбинации от температуры обычно описывается также степенной функцией [7]

$$\sigma_p = \sigma_0 T^{\gamma}, \quad (24)$$

однако в литературе не имеется определенных оценок величины γ , так как теоретические и экспериментальные оценки расходятся. Поэтому, как крайние значения, можно привести [7]

$$-\frac{7}{2} \leq \gamma \leq \frac{1}{2} \quad (25)$$

Общая ошибка, вносимая в определение энергии активации обеими зависимостями, равняется

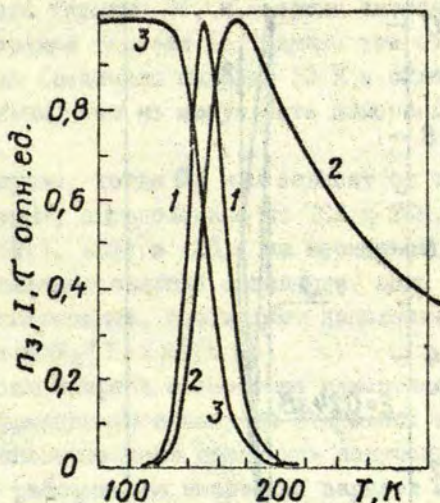
$$\Delta E_{\gamma} = (\gamma - \alpha) kT. \quad (26)$$

Из полученных результатов следует, что одновременные измерения кривых ТСП и ТСЛ позволяют, при некоторых дополнительных сведениях сделать выводы относительно механизма рассеяния носителей заряда или вероятности рекомбинации их на центрах рекомбинации.

Моделирование эксперимента

Для иллюстрации сделанных выше выводов было проведено моделирование процесса измерения методом фракционного нагрева для ТСЛ и ТСП, а также рассчитаны кривые термовысвечивания и термостимулированной проводимости по уравнениям (3), (15) и (16), принимая μ и σ_p не зависящими от температуры, а энергетическую глубину центров захвата равной 0,24 эВ. Для расчетов принимался линейный закон нагрева - охлаждения с постоянной скоростью ($0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$), а прирост максимальной температуры от цикла к циклу обеспечивался укорачиванием ветви охлаждения (нагрев на 10 К, охлаждение на 9 К). Для каждого цикла была рассчитана интенсивность свечения и величина проводимости, по которым определялись энергия активации и высвеченная светосумма S для люминесценции или заряд Q для проводимости, а также остаточная концентрация носителей заряда на центрах захвата, которая служила начальной концентрацией n_{30} для следующего цикла.

На рис.2 показаны рассчитанные нормированные кривые ТСЛ (кривая 1), ТСП (кривая 2) и концентрация носителей заряда на центрах захвата n_3 (кривая 3). Получен значительный относительный сдвиг максимумов кривых ТСЛ и ТСП (порядка 20 К), обусловленный быстрым возрастанием времени жизни свободных носителей с заполнением центров рекомбинации. Более того, быстрое возрастание времени жизни ($\tau \rightarrow \infty$ при $n_3 \rightarrow 0$) замедляет спад высокотемпературной ветви максимума кривой ТСП, которая получается "растянутой" до весьма высоких температур. Поэтому подобное описание кривой ТСП с неограниченным ростом τ является, в отличие от ТСЛ, плохим приближением. Для описания кривой ТСП с резко зависящим от концентрации носителей заряда на центрах захвата временем жизни свободных носителей, вероятно, правильнее применять либо кинетику "обобщенного" порядка, т.е. грядок между первым и вторым, либо ограничивать рост времени жизни введением "постоянной составляющей" последней



Р и с. 2. Расчетные кривые термостимулирования для кинетики второго порядка:

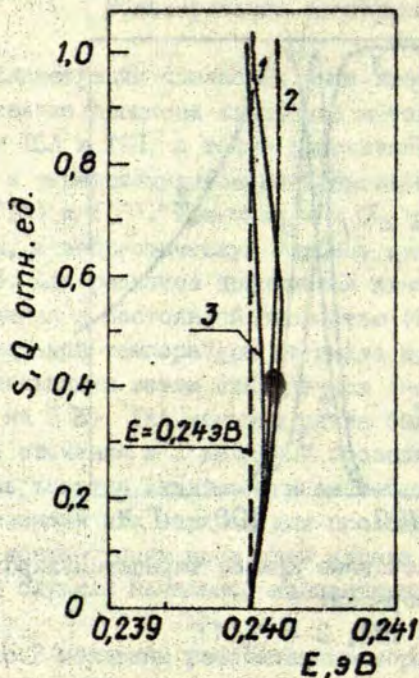
1 - ТСЛ; 2 - ТСП; 3 - $n_3(T)$.

$$\tau = \frac{1}{\sigma_p (n_{p0} + n_3)}, \quad (27)$$

где постоянная концентрация центров рекомбинации n_{p0} определяет максимально возможное время жизни свободных носителей заряда.

Однако, как следует из уравнений (17) и (18), влияние быстромменяющегося τ на начальные участки кривых ТСЛ и ТСП носит противоположный характер, т.е. начальный участок кривой ТСП менее чувствителен к опустошению центров захвата. Поэтому для моделирования режима флуксационного нагрева использовалась кинетика второго порядка, т.е. $\tau \rightarrow \infty$ с возрастанием температуры.

Результаты моделирования режима фракционного нагрева показаны на рис.3. Для возможности сравнения результатов относительно опустошения центров захвата в расчетах σ_p и μ



Р и с. 3. Результаты моделирования режима фракционного нагрева при $E = 0,24$ эВ и постоянных подвижности и вероятности рекомбинации носителей заряда для кинетики первого порядка (1) и кинетики второго порядка: люминесценция (2); проводимость (3).

принимались независимыми от температуры, а опустошение центров захвата для всех кривых - примерно одинаковым и соответствующим температурам, близким температуре максимума люминесценции.

Из рис.3 видно, что все определенные энергии активации весьма близки к исходной энергии (прямая 4). Максимальное отклонение не превышает нескольких 10^{-4} электрон-вольт. Самые близкие значения к исходной энергии имеет энергия активации, определенная по проводимости для кинетики второго порядка (кривая 3). Несколько больше отличается энергия

активации, определенная по люминесценции для кинетики второго порядка (кривая 2), и энергия активации для кинетики первого порядка (кривая 1), однако эти отличия для выбранного режима (величина нагрева 10 К и охлаждения 9 К) столь незначительны, что не могут быть замечены в реальном эксперименте.

В случае, когда σ_p и μ зависят от температуры энергии активации, определенные по ТСЛ и ТСП, могут различаться, согласно (21), (25) и (26), на несколько кТ. Для более точного определения энергий активации, если позволяет реальная ошибка эксперимента, необходимы дополнительные сведения о зависимостях $\sigma_p(T)$ и $\mu(T)$.

В свою очередь, совместные измерения кривых ТСЛ и ТСП в режиме фракционного нагрева открывают возможность при некоторых дополнительных сведениях получения информации о механизме рассеивания носителей зарядов или о процессе рекомбинации.

В ы в о д ы

Проведенный феноменологический анализ и моделирование эксперимента на ЭВМ показывает, что:

Изменение времени жизни свободных носителей зарядов в эксперименте ($\tau \rightarrow \infty$ для кинетик 2-го порядка, $\tau = \text{const}$ для кинетик 1-го порядка), обусловленное изменением концентраций центров рекомбинации, не вносит ощутимой ошибки в определенную энергию активации как в случае ТСЛ, так и в случае ТСП.

Возможно некоторое несогласие энергий активаций, определенных по измерениям кривых ТСЛ и ТСП, из-за зависимости подвижности (определяется механизмом рассеяния свободных носителей зарядов) и постоянной рекомбинации (определяется сечением захвата центров рекомбинации и средней термической скоростью свободных носителей зарядов) от температуры. Это несогласие может находиться в пределах нескольких кТ.

По сдвигу энергий активации, определенных из кривых ГСЛ и ТСП, при наличии дополнительных сведений, можно сделать выводы о механизме рассеяния свободных носителей зарядов или о параметрах центров рекомбинации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nicholas V.H., Woods J. The Evaluation of Electron Trapping Parameters from Conductivity Glow Curves in Cadmium Sulphide. - Brit.J.Appl.Phys., 1964, vol.15, p.783-795.
2. Chen R. Methods for Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes. - J.Mater.Sc., 1976, vol.11, p.1521-1541.
3. Dussel G.A., Bube R.H. Theory of Thermally Stimulated Conductivity in a Previously Photoexcited Crystal. - Phys.Rev., 1967, vol.155, p.764-779.
4. Gobrecht H., Hofmann D. Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique. - J.Phys.Chem.Sol., 1966, vol.27, p.509-522.
5. Tale I.A. Trap Spectroscopy by the Fractional Glow Technique. - Phys.status solidi, a, 1981, vol.66, p.65-75.
6. Chen R. Simultaneous Measurement of Thermally Stimulated Conductivity and Thermoluminescence. - J.Appl. Phys., 1971, vol. 42, N 13, p.5899-5901.
7. Keating P.N. Thermally Stimulated Emission and Conductivity Peaks in the Case of Temperature Dependent Trapping Cross Sections. - Proc.Phys.Soc., 1961, vol.78, p.1408-1415.
8. Chen R., Fleming R.J. On the Relation between Thermally Stimulated Conductivity and Thermoluminescence Maxima. - J.Appl.Phys., 1973, vol.44, N 3, p.1393-1394.
9. Chen R. On the Kinetics of Thermally Stimulated Conductivity. - Chem.Phys.Lett., 1970, vol.6, N 7, p.125-127.
10. Carlick G.F., Gibson A.F. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors. - Proc.Phys.Soc., 1948, vol.60, p.574-590.
11. Hearing R.R., Adams E.N. Theory and Application of Thermally Stimulated Currents in Photoconductors. - Phys. Rev., 1960, vol.117, N 2, p.451-454.

12. Saunders I.J. The Relationship between Thermally Stimulated Luminescence and Thermally Stimulated Conductivity. - Brit.J.Appl.Phys., 1967, vol.18, p.1219-1220.

Статья поступила 7 июня 1982 года.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР АКТИВАТОРНЫХ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.Г.Тале

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В пятидесятых годах появились работы по исследованию люминесценции, вызванной пластической деформацией кристалла [1,2], а Зейтцом [3] уже ранее было высказано предположение о связи люминесценции деформируемых кристаллов с их дислокационной структурой. Накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал не оставляет сомнений в том, что линейные дефекты, так называемые дислокации, оказывают существенное влияние на многие физические свойства реальных кристаллов. Для понимания механизма этого влияния необходимо знать, как изменится энергетический спектр кристалла при введении дислокаций.

В работах [4-6] теоретическими расчетами показано, что введение в полупроводник заряженных (краевых) дислокаций, а также нейтральных (винтовых) дислокаций приводит к возникновению в запрещенной зоне кристалла одной или нескольких подзон. Плотность состояний в дислокационной подзоне невелика. Этим объясняются экспериментальные трудности определения энергетических характеристик дислокаций. Методом решеточных функций Грина для изоляторов [6] показано, что на дислокациях существуют связанные состояния электронов, дырок и экситонов.

В настоящее время хорошо изучены механизмы деформационной люминесценции [7], деформационной сенсбилизации [8], влияние пластической деформации на F-стимулированную люминесценцию [8], однако энергетический спектр предвари-

тельно деформированных кристаллов исследован относительно мало. В ряде работ [9-11] по исследованию термостимулированной люминесценции (ТСЛ) пластически деформированных кристаллов KBr и KCl показано, что предварительная деформация меняет радиационную чувствительность и спектр уровней захвата щелочно-галогидных кристаллов. Это обуславливает появление новых пиков на кривой ТСЛ кристалла KCl [9] и увеличение запасенной светосуммы кристалла KBr [10].

В настоящей работе дается анализ результатов исследования энергетических и динамических характеристик рекомбинационного процесса пластически деформированных кристаллов KBr и KCl , активированных таллием. В большинстве случаев изучения влияния пластической деформации исследована область температуры выше комнатной. Мы эту область расширили до азотных температур, чтобы предотвратить осложнения, обусловленные ионными процессами.

Методика измерений и результаты

Были исследованы монокристаллы $KBr-Tl$, $KCl-Tl$, выращенные из соли марки ос.ч. по методу Стокбаргера в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Концентрация внедренного в кристаллы таллия составляла 0,01; 0,1 и 1,0 мол.%. Деформацию образцов толщиной $\sim 0,5$ мм проводили специальным прессом при комнатной температуре перед облучением. Степень деформации оценивали только по относительному изменению толщины образца.

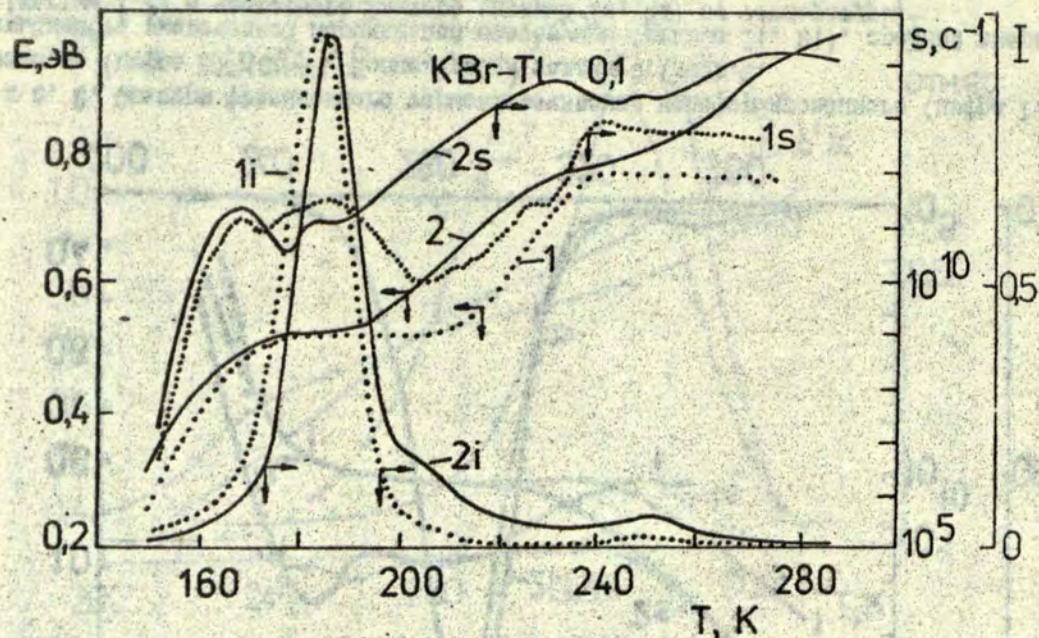
Образцы мы возбуждали рентгеновскими лучами от трубки $ESB2-W$ (напряжение питания 45 кВ) при температуре 80 К. Спектры энергии активации и частотного фактора измеряли по методике, описанной в работе [12]. Активаторное свечение для $KBr-Tl$ выделялось светофильтром УФС-2, для $KCl-Tl$ активаторное свечение не перекрывалось с рекомбинационным свечением V_k -центров. Измерения спектров рентгенолюминесценции проводили с помощью монохроматора МДР-2. Зависимость высве-

ченной во время одной осцилляции парциальной светосуммы от температуры определена методом фракционного термовысвечивания.

Сначала рассмотрим результаты измерений, изображенные на рис. 1 и 2. Как видно (кривые 1 и 2 на рис. 1 и 2), доминирующим при концентрации таллия 0,1 мол.% являются одиночные Tl^0 -центры, которые разрушаются при 180 К в недеформированном КВг и при 290 К в недеформированном КСг [13, 14]. Деформация приводит к небольшому смещению в сторону высоких температур пиков, обусловленных разрушением Tl^0 -центров. Как в недеформированном КВг, так и в недеформированном КСг Tl^0 -центры являются моноэнергетичными (кривые 1 на рис. 1 и 2) с энергией активации 0,51 и 0,82 эВ, соответственно. Пластическая деформация кристаллов приводит к "размазыванию" энергии активации Tl^0 -центров (кривые 2 на рис. 1 и 2).

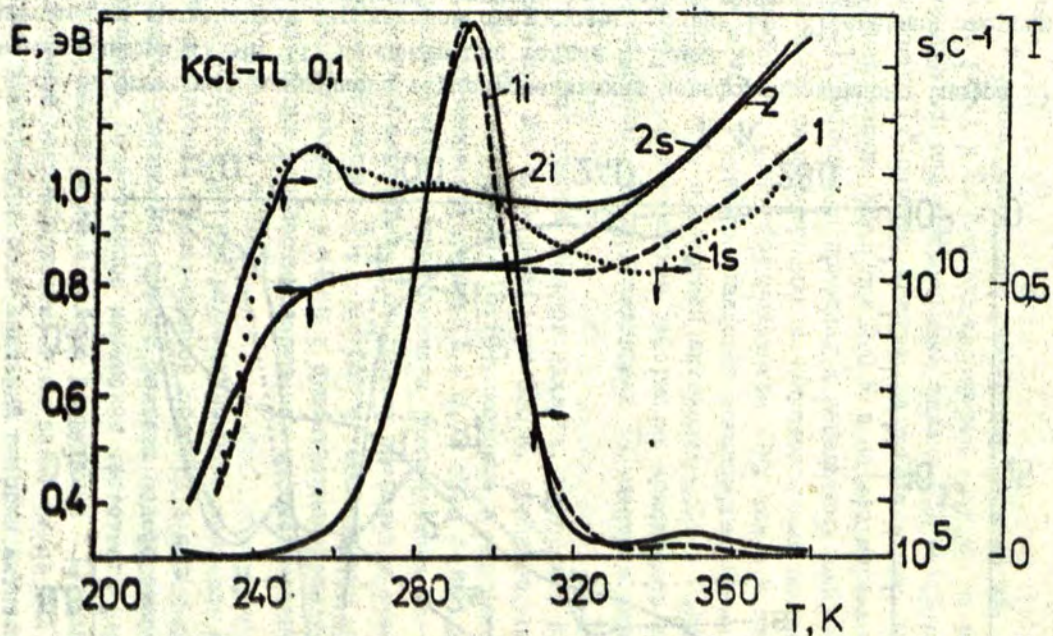
Вторая группа центров захвата, которая в КВг разрушается при 250 К, а в КСг при 350 К, вероятно, связана с парными Tl_2^+ -центрами [15, 16], которые в недеформированном КВг также моноэнергетичны ($E = 0,72$ эВ). В КСг высокотемпературная группа центров захвата распределена континуально по энергиям активации. Деформация приводит к преобразованию моноэнергетических Tl_2^+ -центров в континуально распределенные центры захвата в КВг и к существенному увеличению энергии активации в области разрушения высокотемпературных центров захвата в КСг.

Частотный фактор релаксационного процесса почти во всей исследуемой температурной области в деформированных кристаллах больше частотного фактора недеформированных кристаллов. Существенное изменение частотного фактора (~ 2 порядка) наблюдается в районе разрушения Tl_2^+ -центров. Аналогичные закономерности, т.е. сдвиг пиков ТСЛ в сторону высоких температур, рост значений энергии активации и частотного фактора наблюдались и для образцов с концентрацией таллия меньше и больше 0,1 мол.%. Кроме того, в образцах с большой концентрацией активатора (1,0 мол.%) было обна-



Р и с. 1. Спектры фракционного термовысвечивания недеформированного (цифра 1) и деформационного (цифра 2) $KBr-Tl$. Концентрация таллия 0,1 мол. %.

Зависимость высвеченной парциальной светосуммы (кривые 1i, 2i), средней энергии активации (кривые 1, 2) и частотного фактора (кривые 1s, 2s) от температуры.



Р и с. 2. Спектры фракционного термовысвечивания недеформированного (цифра 1) и деформированного (цифра 2) KCl-Tl. Концентрация таллия 0,1 мол. %.

Зависимость вывешенной парциальной светосумы (кривые 1i, 2i), средней энергии активации (кривые 1, 2) и частотного фактора (кривые 1s, 2s) от температуры.

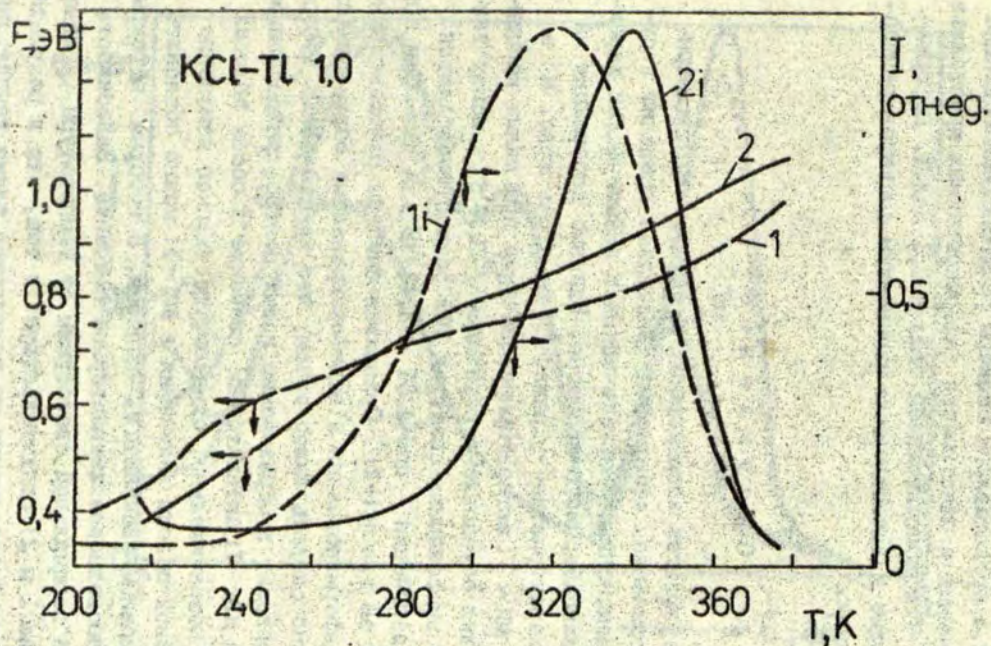


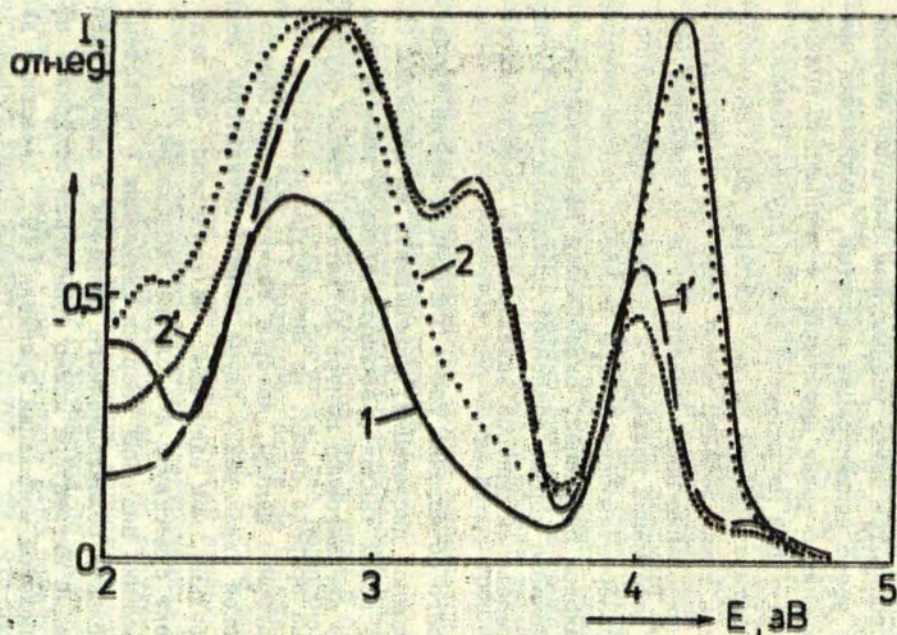
Рис. 3. Спектры фракционного термовысвечивания недеформированного (цифра 1) и деформированного (цифра 2) KCl-Tl с концентрацией таллия 1,0 мол.%.
 Зависимость высвеченной парциальной светосуммы (кривые 1i, 2i) и средней энергии активации (кривые 1, 2) от температуры.

ружено занижение энергии активации в начальной стадии релаксационного процесса (ср. кривые 1 и 2 на рис.3 при температуре ниже 270 К).

На рис.4 представлены спектры рентгенолюминесценции недеформированных и пластически деформированных кристаллов $KBr-Tl$ и $KCl-Tl$ с концентрацией таллия 0,1 мол.%. Деформация не приводит к качественным изменениям спектров рентгенолюминесценции.

Обсуждение

Из результатов исследования следует, что предварительная пластическая деформация кристаллов приводит к существенным изменениям энергетических и динамических характеристик релаксационного процесса. Влияние деформации на оптические характеристики выражается не столь ярко. И в $KBr-Tl$, и в $KCl-Tl$ активаторное свечение при малых концентрациях таллия обусловлено переходами $^3P_1 - ^1S_0$ в ионах таллия [17]. В эмиссионных спектрах $TlCl$ обычно наблюдаются две полосы излучения - при 4,01 и 3,41 эВ для $KBr-Tl$ и при 4,12 и 2,62 эВ для $KCl-Tl$. Сравнивая спектры рентгенолюминесценции деформированных и недеформированных образцов (см. рис.4), можно сделать вывод о том, что пластическая деформация не приводит к образованию новых центров рекомбинации, поскольку в $KBr-Tl$ активаторное свечение в обеих полосах изменяется незначительно, однако существенное изменение длинноволновой полосы излучения в $KCl-Tl$ можно объяснить рекомбинационным свечением V_k -центров, с которым перекрывается длинноволновое активаторное свечение. Зависимость высвеченной парциальной светосуммы от температуры (кривые 1 и 2 на рис.1 и 2) свидетельствует о том, что в результате пластической деформации не появляются также качественно новые центры захвата, во всяком случае в заметной концентрации. На основе приведенных экспериментальных данных можно заключить, что роль пластической деформации сводится



Р и с. 4. Спектры рентгенолюминесценции кристалла KBr-Tl (кривые 1', 2') и кристалла KCl-Tl (кривые 1, 2), измеренные при 60 К. Концентрация таллия 0,1 мол. %.

Кривые 1 и 1' отображают рентгенолюминесценцию недеформированного кристалла, кривые 2 и 2' - деформированного кристалла.

к сильному возмущению существующих центров захвата. Эффект, вызванный деформацией, аналогичен концентрационному эффекту [18], т.е. наблюдается переход от моноэнергетического распределения центров захвата по энергиям активации к континуальному. Однако в отличие от концентрационного эффекта, который сопровождается также уменьшением значений энергии активации при росте концентрации дефектов, деформация приводит к увеличению энергии активации, и уменьшение значений энергии активации наблюдается лишь в случае больших концентраций активатора при низких температурах (см. рис.3).

Объяснить такие эффекты можно следующими гипотезами:

1) возникновение новых дислокаций и их движение при пластической деформации приводит к нарушению ближнего порядка, и моноэнергетические центры захвата, ранее находившиеся в одинаковом окружении, оказываются неэквивалентными. Такое предположение хорошо объясняет возникновение континуального распределения центров захвата после деформации образца;

2) хорошего объяснения роста значений энергии активации нет. Возможно, дислокации, укрепившись на дефектах (в данном случае ионах таллия), образуют связь с ними и этим стабилизируют активаторные центры захвата. В таком случае, не совсем ясна природа связи. Из литературы известно, что парные активаторные центры, которые возникают при образовании химической связи между двумя ионами активатора, всегда более стабильны, чем одиночные. Не исключено, что аналогичный эффект существует и в случае дислокаций;

3) понижение значений энергии активации в низкотемпературной области релаксационного процесса в случае высоких концентраций активатора можно попытаться объяснить эффектом термополевой ионизации Френкеля [19]. Идеальные дислокации в щелочно-галогидных кристаллах нейтральны. Однако различные повреждения, обрывы дислокаций, а также наличие двухвалентной катионной примеси могут привести к появлению значительного положительного или отрицательного заряда на них [20,21]. Наличие большого количества таких заряженных

дислокаций создает достаточно высокое внутреннее электрическое поле, которое становится возмущением для центров захвата. Степень возмущающего действия зависит не только от величины внутреннего электрического поля, но и от формы потенциальной ямы центров захвата. При малых концентрациях активатора как в $KBr-Tl$, так и в $KCl-Tl$ доминирующими являются одиночные Tl^0 -центры. По данным исследований взаимодействия заряженных центров в KBr [22] известно, что Tl^0 -центры являются центрами малого радиуса и внутреннее электрическое поле действует на них незначительно. Повышение концентрации активатора приводит к образованию сложных активаторных центров захвата, которые занимают несколько постоянных решетки. Можно ожидать, что возмущающее воздействие созданного дислокациями электрического поля на эти центры захвата будет существенно сильнее. В рамках таких предположений хорошо объяснимо, почему эффект термополевой ионизации не наблюдается при малых концентрациях активатора, а лишь при концентрациях, когда начинается образование центров захвата большого радиуса.

При исследовании электронно-дырочных процессов, в твердых телах обычно приходится иметь дело с бимолекулярной кинетикой. Однако в системах, где подвижность носителей мала (напр., $KCl-Tl$) возможно появление мономолекулярной рекомбинационной люминесценции [23]. С этим эффектом следует считаться при рассмотрении многих явлений и, в частности, при рассмотрении влияния электрических полей на рекомбинационное свечение кристаллов. Из результатов по моделированию спектров фракционного термовысвечивания известно, что Tl^0 -центры в KBr разрушаются по кинетике 1-го порядка, а Tl_2^+ -центры - по кинетике 2-го порядка. Экспериментальные факты свидетельствуют о том, что порядок кинетики во время разрушения центров захвата одного сорта может меняться. Численные значения частотного фактора для кинетики 2-го порядка, как правило, меньше, чем эти значения для кинетики 1-го порядка. Из литературы известно, что дислокации укрепляются на структурных дефектах. Учитывая

этот факт и то обстоятельство, что пластическая деформация в рассмотренном случае производится перед возбуждением образца, логично предположить следующее: дислокации своим электрическим полем способствуют реализации кинетики I-го порядка, что хорошо объясняет значительный рост частотного фактора в деформированных кристаллах в области разрушения $T_{1/2}^+$ -центров.

З а к л ю ч е н и е

Пластическая деформация, проведенная перед облучением кристалла, изменяет как спектр энергии активации, так и частотный фактор. Увеличение значений энергии активации пластически деформированных кристаллов с небольшой концентрацией активатора объясняется предположением существования связи между активаторными центрами захвата и дислокациями. Появление же заниженных значений энергии активации при больших концентрациях активатора вызвано электрическим полем заряженных дислокаций. Рост фактора в пластически деформированных кристаллах обусловлен изменением порядка кинетики рекомбинации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шмурак С.З., Элиашберг М.Б. Свечение рентгенизованных кристаллов $KCl-Sr$ под действием малых деформаций. - Физ. твердого тела, 1967, т.9, № 6, с.1818-1820.
2. Шмурак С.З. Исследование деформационной люминесценции. - Физ. твердого тела, 1968, т.10, № 7, с.1934-1940.
3. Seitz F. Effect of the Dislocation Motion on the Deformation Induced Luminescence. - Phys. Rev., 1950, vol.80, p.239-243.
4. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М., 1974. 113 с.

5. Jones R. Electronic States Associated with the 60° Edge Dislocation in Silicon. - Phil. Mag., 1977, vol. 35, N 1, p. 57-54.

6. Губанов А.И. Расчет донорных уровней, связанных с дислокациями в кристаллах типа NaCl. - Физ. твердого тела, 1979, т. 21, вып. 3, с. 730-734.

7. Шмурак С.З. Деформационная спектроскопия щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, № 9, с. 1886-18892.

8. Шмурак С.З., Сенчуков Ф.Д. Влияние пластической деформации на F стимулированную люминесценцию окрашенных ионных кристаллов. - Физ. твердого тела, 1971, т. 13, с. 304-306.

9. Ausin V. and Alvarez-Livas J.L. Effect of Plastic Deformation of γ -Irradiated KCl Crystals. - Phys. Rev. B: Solid State, 1972, vol. 6, N 12, p. 4828-4835.

10. Mohendru P.C., Badhakrishna S. Thermoluminescence of Pure and Impurity-doped KBr and NaCl Crystals. - J. Phys., 1969, vol. C2, N 5, p. 796-801.

11. Белова И.С., Шуралева С.И. Радиационно-индуцированные деформационные эффекты в нитевидных щелочно-галогидных кристаллах. - Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 29, вып. 5, с. 906-910.

12. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т. 34, № 2, с. 245-252.

13. Delbecq C.J., Gosh A.K. and Yuster P.H. Trapping and Annihilation of Electrons and Positive Holes in KCl-TlCl. - Phys. Rev., 1966, vol. 151, N 2, p. 599-616.

14. Halperin A., Roth M. On the Temperature Dependence of the Visible Emission in Thallium Doped KCl and KBr Crystals. - J. Luminescence, 1978, vol. 16, N 4, p. 457-469.

15. Зазубович С.Г. Поляризационная люминесценция парных таллиевых центров в щелочно-галогидных кристаллах. - Оптика и спектроскопия, 1970, т. 28, вып. 4, с. 728-736.

16. Гиндина Р.И., Зланго А.А. и др. Центры люминесценции в монокристаллах KBr-TlBr концентрацией до 20 мол. % TlBr. - Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, вып. 1, с. 117-123.

17. Fukuda A. Jahn-Teller Effect on the Structure of the Emission Produced by Excitation in the A Band of KJ:Ti Type Phosphors. - Phys. Rev. B, 1970, vol. 1, p. 4161-4172.

18. Тале И.А., Тале В.Г. Активаторные центры захвата в сильнолегированных кристаллах KBr-Tl. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1976, т.254, вып.5, с.142-154.

19. Губанов А.И. К теории эффектов сильного поля в полупроводниках. - Ж.теорет.физ., 1954, т.24, вып.2, с.308-319.

20. Robinson W.H., Golover A.J. and Wolfender A. Electrical-Mechanical Coupling of Dislocations in KCl, NaCl, LiF and CaF. - Phys.status solidi, a, 1978, vol.48, p.155-163.

21. Sierra J. Cabrera J.M. Influence of Color Centres on the Dislocation Charge in Alkali Halides. - Phys. status solidi, a, 1975, vol.27, p.43-46.

22. Була В.Г., Тале И.А. Исследование взаимодействия заряженных центров по спектрам энергий тепловой ионизации ловушек в KBr. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1974, т.38, № 6, с.1277-1280.

23. Савихин Ф.А., Луканцев Н.Л. О мономолекулярных рекомбинациях в активаторных кристаллах KCl. - Тр. Ин-та физ.и астрон. АН СССР, 1972, № 39, с.141-161.

Статья поступила 21 октября 1982 года.

ТЕРМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ
ДЕФЕКТОВ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВЛ.Г. Григорьева, Д.К. Миллерс
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

При облучении щелочно-галлоидных кристаллов (ЩК) ионизирующей радиацией при 300 К в них накапливаются различные радиационные дефекты (РД) как точечные, так и агрегатные. Процессы создания и отжига точечных РД изучены достаточно подробно, особенно в области $T < 300$ К [1]. В области прозрачности кристалла присутствуют полосы поглощения, связанные с определенными РД, и их отжиг сопровождается термическим обесцвечиванием (ТО) в соответствующих полосах поглощения и термостимулированной люминесценцией (ТСЛ). Термически наиболее стабильными точечными РД в ЩК являются F-центры; их отжиг - многостадийный процесс, последняя стадия которого наблюдается при температурах ~ 530 К в NaCl [2], ~ 520 К в KCl [3], ~ 470 К в KBr [4], ~ 450 К в KI [5]. Однако температура, которой соответствует ТО полос наведенного поглощения, не является температурой окончательного отжига накопленных РД. Об этом свидетельствует множество экспериментальных фактов (релаксация объема [4], диффузное рассеяние рентгеновских лучей, изменение низкотемпературной теплопроводности [6]). Следовательно, выше температуры отжига F-центров в ЩК существуют РД, вероятно, в виде сложных комплексов-агрегатов.

Термический отжиг РД обычно сопровождается излучательной рекомбинацией - ТСЛ. При высоких температурах излучательная рекомбинация может быть потушена, поэтому отсутствие ТСЛ не свидетельствует об окончательном отжиге РД.

В ЩК край фундаментального поглощения (КФП) обусловлен экситонами, а температурное изменение спектра поглощения в области экситонного пика хорошо описывается правилом Урбаха [7]. В энергетической области, где выполняется правило Урбаха, спектр оптического поглощения чувствителен к присутствию каких-либо несовершенств кристаллической решетки.

ки. Так, например, присутствие примеси ведет к сдвигу КФП в низкоэнергетическую область [8]. Изменение формы полосы экситонного поглощения может наблюдаться также в кристаллах с большой плотностью дислокаций [9]. Агрегаты РД, существующие в облученном кристалле, также должны вызвать изменения в области КФП, а по релаксации поглощения на КФП можно судить об отжиге РД [10].

Нами проведено исследование термически стимулированного отжига РД методом ТСЛ и ТО как в полосах поглощения, за которые ответственен точечный РД, так и в области КФП с целью определения температур окончательного отжига РД и выяснения природы высокотемпературных стадий отжига.

Методика эксперимента

Спектры поглощения. Исследованы кристаллы NaCl, KCl, KBr и KI, выращенные методом Киропулоса на воздухе из особо чистого сырья; содержание примесей $\sim 10^{-4}$ мас. %. Для измерения спектров поглощения в области КФП выкалывали образцы толщиной 0,3-0,8 мм.

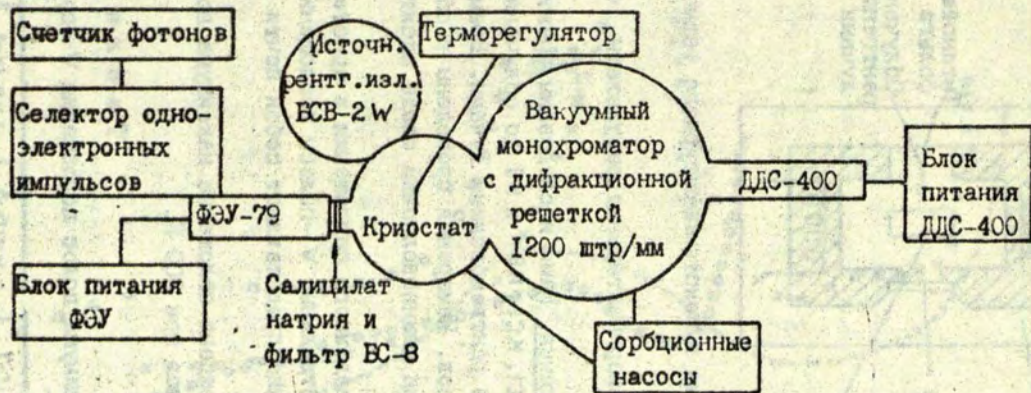
Измерение температуры образца и реализацию необходимых термических режимов осуществляли с помощью изготовленного в НИИФТТ ЛГУ им. Петра Стучки терморегулятора. Измерения проведены в области температур 300-800 К. Во время измерений, отжига и облучения образец находился в вакууме.

Структурная схема установки измерения спектров поглощения в вакуумной ультрафиолетовой области показана на рис. 1.

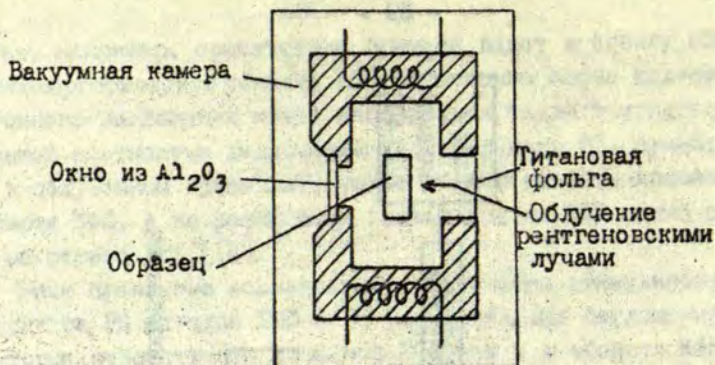
Термостимулированная люминесценция. Для исследования ТСЛ в области температур 300-800 К был изготовлен термостат из нержавеющей стали, схематически изображенный на рис. 2.

Исследуемый кристалл располагали в центре металлической капсулы и закрепляли таким образом, что подвод тепла к кристаллу по деталям крепления минимальный. Нагрев кристалла происходит преимущественно за счет поглощения им теплового излучения металлической капсулы. Такой способ нагрева позволяет избежать градиент температуры вдоль одного направления. Температуру измеряли в центре образца.

Во время эксперимента металлическая капсула с исследуемым кристаллом находилась в вакууме.



Р и с. 1. Структурная схема измерения спектров поглощения.



Р и с. 2. Схема высокотемпературного термостата для исследования ТСЛ.

Экспериментальные результаты

Спектры поглощения. Нами исследованы спектры поглощения кристаллов NaCl, KCl, KBr и KI до облучения и после облучения кристаллов рентгеновскими лучами. Времена облучения от 3 до 80 часов. Измерения проведены в области V-полос поглощения и на длинноволновом спаде экситонной полосы поглощения.

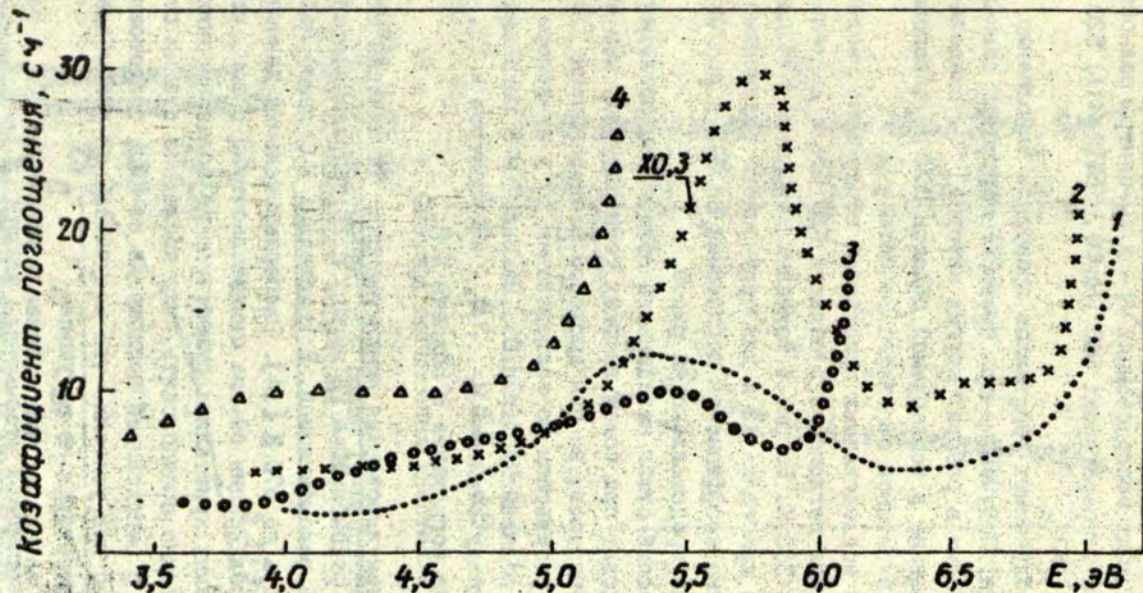
В спектрах наведенного поглощения в кристаллах KBr и KI трудно выделить отдельные V-полосы поглощения - спектр наведенного поглощения представляет собой почти бесструктурный фон (рис.3).

В таблице приведено положение максимума полос поглощения V₂- и V₃-центров при 300 К.

Т а б л и ц а

Положение максимума полос поглощения V-центров, эВ

Кристалл Центр	NaCl[2]	KCl[1]	KBr[13]	KI[12]
V ₂ -	5,55	5,39	4,30	3,40
V ₃ -	5,90	5,85	5,30	4,37



Р и с. 3. Спектры поглощения V_2 - и V_3 -центров в кристаллах, облученных рентгеновскими лучами ($T_{обл}$ 20 час).

1 - NaCl, 2 - KCl, 3 - KBr, 4 - KI.

Отжиг V_2 - и V_3 -центров сложный, многостадийный процесс [11]. В наших исследованиях V_2 - и V_3 -центры полностью отжигались при температурах: 680 (NaCl), 560 (KCl), 520 (KBr) и 500 К (KJ).

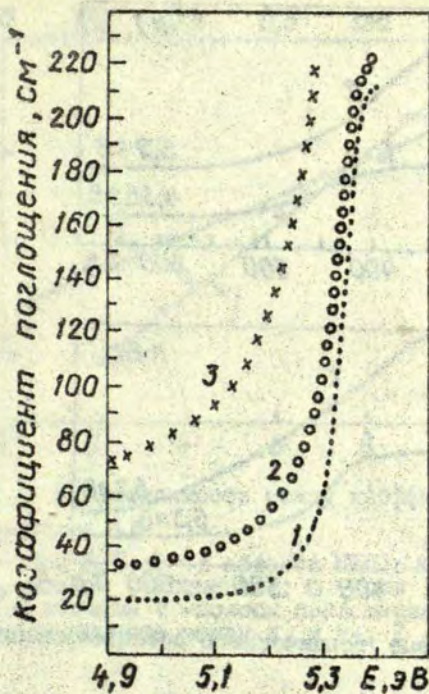
Для необлученных кристаллов проверяли выполнение правила Урбаха. Полученные при проверке параметры совпадают с приведенными в работах других авторов [7], следовательно, поглощение в исследуемой области КФП обусловлено возбуждением экситонов основного вещества.

Во всех исследованных кристаллах обнаружено увеличение коэффициента поглощения в области КФП после длительного облучения при 300 К. На рис.4 показано положение КФП для необлученного кристалла КJ и для облученного различными дозами. Изменение коэффициента поглощения на КФП с ростом дозы облучения представлено на рис.5.

Термический отжиг наведенного облучением поглощения на КФП происходит при более высоких температурах, чем отжиг V_2 - и V_3 -центров, но оба процесса взаимосвязаны. Это подтверждают результаты по исследованию ТО в V_3 -полосе поглощения и в области КФП (рис.6). На рис.7 и 8 показана взаимосвязь между отжигом V_2 , V_3 - и F-центров и РД, ответственных за поглощение в области КФП.

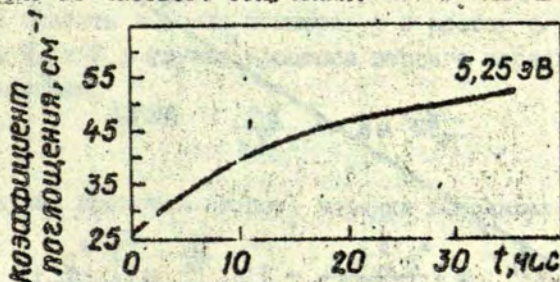
Термостимулированная люминесценция. Термически стимулированная рекомбинация РД наряду с ТО сопровождается излучательной рекомбинацией. В кристаллах КСi ранее наблюдали ТСЛ вплоть до 570 К [14]. Экспериментальные данные по термической релаксации объема свидетельствуют о том, что РД в исследуемых кристаллах существуют до более высоких температур. Можно предположить, что последние стадии отжига РД наряду с релаксацией поглощения на КФП, сопровождаются и ТСЛ, но при условии, что излучательная рекомбинация при этих температурах не потушена.

Хорошо известно, что положение максимума ТСЛ в температурном районе отжига V_2 -центров зависит от температуры облучения [15]. С целью изучения последней стадии отжига РД нами проведено исследование ТСЛ при различных темпера-

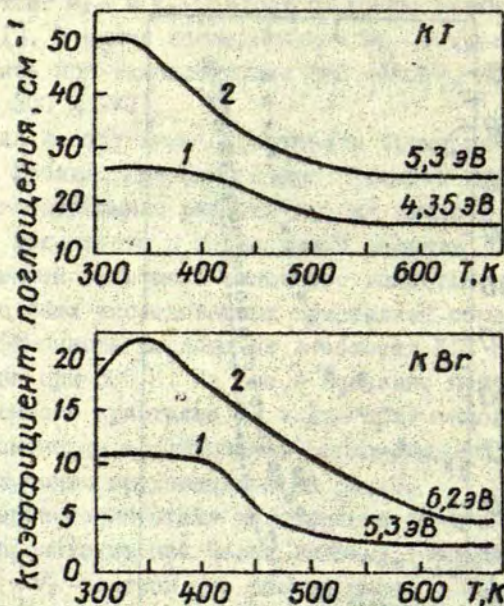


Р и с. 4. Спектры поглощения кристалла КЖ (толщина образца 0,03 см).

1 - до облучения; 2 - после 19-часового облучения; 3 - после 80-часового облучения.

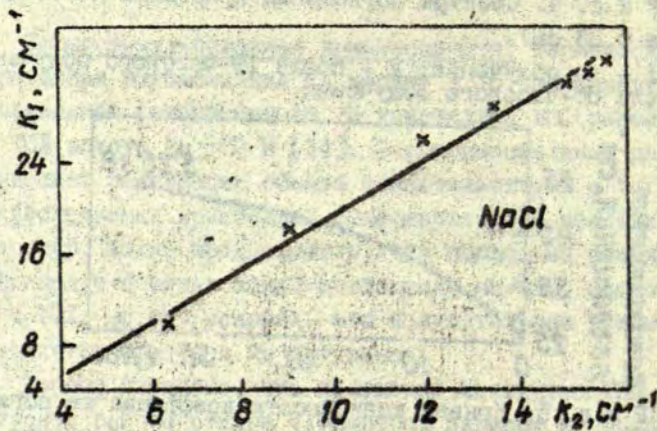


Р и с. 5. Кривая зависимости коэффициента поглощения в области КЖП для кристалла КЖ от времени облучения при 300 К (толщина образца 0,72 мм).



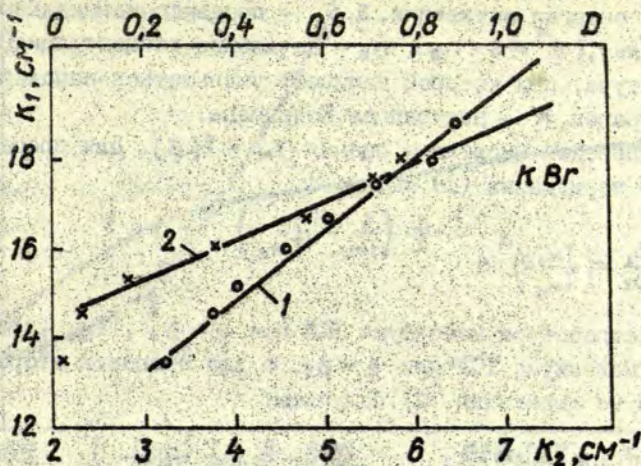
Р и с. 6. Кривые термического обесцвечивания кристаллов КJ и КBr.

1 - в области V_3 -полосы поглощения; 2 - в области КФП.



Р и с. 7. Зависимость между коэффициентами поглощения при ТО кристалла NaCl.

K_1 - при 7,2 эВ (в области КФП); K_2 - при 5,2 эВ (в области V_2 -полосы поглощения).



Р и с. 8. Зависимость между коэффициентами поглощения при ТО кристалла КВг.

k_1 - при 6,2 эВ (в области КЭП); k_2 - при 4,77 эВ (в области V_2 -полосы поглощения); D - при 1,88 эВ (оптическая плотность в области F-полосы поглощения);

1 - зависимость между k_1 и k_2 ; 2 - зависимость между k_1 и D .

турах облучения (T_0) и при различных скоростях нагрева (β) кристаллов КСг повышенной чистоты.

Согласно [16], положение максимума ТСЛ (T_M) сдвигается в область высоких температур с ростом β , причем величины T_M и β в случае процесса первого порядка связаны соотношением:

$$\frac{\beta E}{k T_M^2} = s e^{-\frac{E}{k T_M}} \quad (1)$$

а в случае процесса второго порядка выполняется условие:

$$1 + \frac{s^*}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} e^{-\frac{E}{k T}} dT = \frac{2 k T_M^2 s^*}{\beta E} \cdot e^{-\frac{E}{k T_M}} \quad (2)$$

где E - энергия активации, S, S^* - предэкспоненциальный множитель, ($S^* = S \cdot n_0$, n_0 - начальная концентрация), T_0 - температура, при которой начинает уменьшаться начальная концентрация, K - постоянная Больцмана.

Проведем численные оценки $T_M = f(\beta)$. Для процесса первого порядка из (1) имеем:

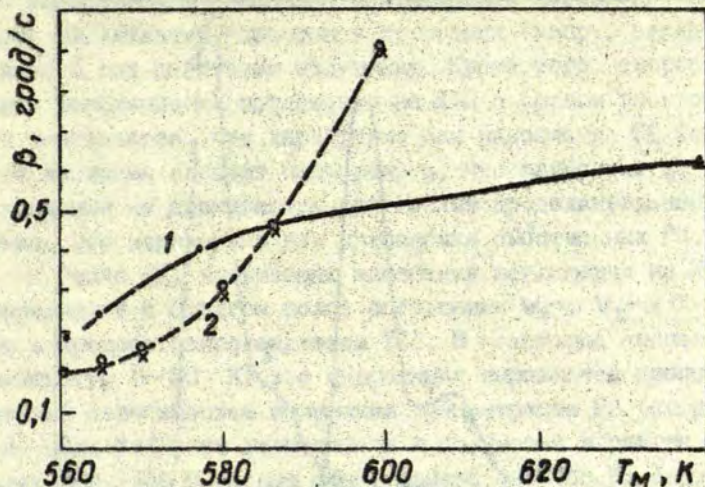
$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \left(\frac{T_{M1}}{T_{M2}} \right)^2 e^{-\frac{E}{K} \left(\frac{1}{T_{M1}} - \frac{1}{T_{M2}} \right)} \quad (3)$$

T_{M1} - температура максимума ТСЛ при $\beta = \beta_1$, T_{M2} - температура максимума ТСЛ при $\beta = \beta_2$, а для процесса второго порядка из выражения (2) получаем:

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{1 + \frac{2KT_{M1}}{E}}{1 + \frac{2KT_{M2}}{E}} \left(\frac{T_{M1}}{T_{M2}} \right)^2 e^{-\frac{E}{K} \left(\frac{1}{T_{M1}} - \frac{1}{T_{M2}} \right)} \quad (4)$$

Принимая следующие значения параметров: $\beta_1 = 0,2$ град/с; $T_{M1} = 560$ град/с, $E = 1,5$ эВ, получаем зависимость $T_M = f(\beta)$ в виде, представленном на рис.9. Таким образом, численные оценки $T_M = f(\beta)$ показывают, что при изменении β от 0,25 до 0,6 град/с в случае процесса первого порядка T_M сдвигается на 20 К, а в случае процесса второго порядка на 24 К. В наших экспериментах зависимость $T_M = f(\beta)$ не соответствует формулам (3) и (4). При изменении β от 0,25 до 0,6 град/с положение T_M сдвигается на 75 К. (см.рис.9,10).

Проведенное исследование зависимости температуры отжига РД (по соответствующей T_M ТСЛ) от $T_{обл}$ для КС1 выявило следующую закономерность. В области $T_{обл}$ от 290 до 430 К интенсивность высокотемпературного максимума ТСЛ растет, и T_M сдвигается в область высоких температур. Выше 430 К с ростом $T_{обл}$ интенсивность ТСЛ уменьшается, а положение максимума сдвигается в область низких температур. Такое изменение направления сдвига может быть обусловлено тем, что при 430 К становится преобладающим некий конкурирующий процесс, ведущий к интенсивной рекомбинации создаваемых РД. Об этом свидетельствует также наблюдаемое в этом температур-



Р и с. 9. Кривые изменения положения максимума пика ТСЛ (T_m) в зависимости от скорости нагрева (β).

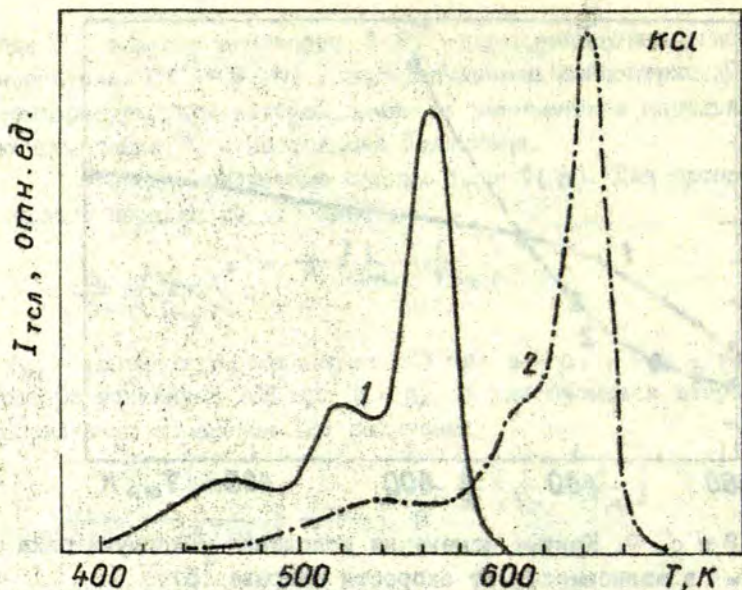
1 - экспериментальная; 2 - рассчитанная по формулам (1) и (2).

ном районе изменение спектрального состава и интенсивности рентгенолюминесценции [17]. Таким процессом может быть генерация собственных термодинамически равновесных дефектов, а также распад агрегатов РД. При $T > 500$ К наблюдается также отжиг наведенного облучением поглощения в области КФП в кристалле КС1.

Обсуждение результатов

Известно, что за радиационные свойства ШТК при 300 К и выше ответственны F-, M-, V_2 -, V_3 -центры, а также агрегаты РД.

Литературные данные о термической стабильности центров V-типа противоречивы. Это обусловлено тем, что кон-



Р и с. 10. Кривые термостимулированной люминесценции кристалла КСІ, $t_{обл} = 2$ часа, $T_{обл} = 290$ К, $\lambda_{узн} = 400$ нм. 1 - $\beta = 0,25$ град/с; 2 - $\beta = 0,6$ град/с.

концентрации накопленных при одинаковых дозах облучения V_2 - и V_3 -центров зависят от многих факторов - температуры облучения, предварительной термической обработки, температуры и времени дорадиационного выдерживания, чистоты, механической обработки. Любой из перечисленных факторов ведет к изменению концентрации дорадиационных дефектов, которые, по-видимому, играют решающую роль либо в создании, либо в накоплении V_2 и V_3 -центров.

Обнаруженное возрастание коэффициента поглощения в области КЭП вызвано накоплением собственных РД, так как выполнение правила Урбаха для необлученного кристалла свидетельствует об отсутствии примесей, дающих поглощение в этой области. Следовательно, исключается возможность того,

что обнаруженные изменения коэффициента поглощения в области КФП вызваны изменением состояния (напр., зарядового) примесей под действием облучения. Кроме того, скорость изменения коэффициента поглощения на КФП с ростом дозы облучения уменьшается, что характерно для накопления РД (см. рис. 5). В то же время следует подчеркнуть, что насыщение на кривой накопления не достигается при весьма продолжительном облучении. Это характерно для накопления собственных РД.

Отжиг РД, вызывающих изменения поглощения на КФП, коррелирует с отжигом полос поглощения V_2 -, V_3 - и F-центров и процесс сопровождается ТСЛ. В некотором диапазоне температур (~ 50 К) эта корреляция выражается пропорциональной зависимостью изменения концентрации РД (см. рис. 7 и 8). Для NaCl эта зависимость выполняется в районе температур 380–430 К, а для KBr в районе 400–450 К; аналогичные зависимости выполняются и для KCl и KJ. В этом же температурном районе наблюдается интенсивная ТСЛ. Это свидетельствует о том, что процессы отжига как F-, V_2 - и V_3 -центров, так и РД, ответственных за поглощение в области КФП, тесно связаны. В указанном районе температур происходит разрушение V_2 - и V_3 -центров, возможно, сопровождающееся высвобождением междоузельных атомов галогена [18, 19]. Вероятно, РД, ответственные за наведенное поглощение в области КФП, имеют в своем составе анионные вакансии и при разрушении V_2 - и V_3 -центров происходит их "заполнение" междоузельными атомами или ионами, что вызывает уменьшение упомянутого наведенного поглощения. Однако выше температуры отжига V_2 - и V_3 -центров наблюдали ТСЛ, следовательно, в кристалле существуют РД противоположных зарядовых состояний, и, вероятно, именно они ответственны за наведенное облучением поглощение в области КФП.

Особенность отжига РД в ШТК состоит в том, что почти все его стадии обусловлены ионными процессами (напр., делокализацией и диффузией ионов, атомов, вакансий [20]). Поэтому, строго говоря, применение описания ТСЛ, развитого в [16] и основанного на представлениях газо-кинетической теории, весьма ограничено. Легко проверяемый критерий при-

менимости упомянутого описания - это изменение положения максимума ТСЛ в зависимости от скорости нагрева кристалла.

Наблюдаемая в эксперименте зависимость $T_m = f(\beta)$ (см. рис.9) не соответствует условиям (1) и (2), а для объяснения экспериментальных результатов необходима другая модель, отличающаяся от рассмотренной в [16]. Такая модель должна учитывать несколько процессов - генерацию и диффузию термодинамически равновесных дефектов, а также их взаимодействие с накопленными РД, ведущее к рекомбинации.

В ы в о д ы

1. Наведенное облучением поглощение в области края фундаментального поглощения обусловлено накоплением собственных радиационных дефектов. Последняя стадия отжига радиационных дефектов коррелирует с обесцвечиванием наведенного поглощения в области края фундаментального поглощения и может сопровождаться термостимулированной люминесценцией.

2. Термостимулированная люминесценция, возникающая на высокотемпературной стадии отжига радиационных дефектов, обусловлена ионными процессами и не может быть объяснена известным описанием, основанным на представлениях газо-кинетической теории.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лулик Ч.Б., Витол И.К., Зланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты. - Усп. физ. наук, 1977, т.122, вып.2, с.223-251.

2. Георгиев Г.П., Зирап В.Э. Отжиг радиационных дефектов и перенос зарядов в MoSi при температуре выше комнатной. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, Рига, 1980, с.30-57.

3. Ausin V., Alvarez Rivas I.L. Thermoluminescence and Annealing of F-Centers in KCl Irradiated at Room Temperature. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1972, vol.5, p.82-96.
4. Fuchs W., Wiegand D.A. Color Center Production and Lattice Expansion in KBr by x-Irradiation Near Room Temperature. - J.Phys.Chem.Solids, 1975, vol.36, p.17-25.
5. Chassagne G., Serughetti J., Hobbs L.W. Evidence for Potassium Metal Coloids in Ion-Irradiated KI. - J.Phys.: Colloque, 7, 1976. (1977), vol.37, N 12, p.510-517.
6. Алтухов В.И., Квацадзе В.Г. Рассеяние фононов на коллоидах малого радиуса в кристаллах KCl. - Сообщения АН Грузинской ССР, 1977, вып.87, № 3, с.577-580.
7. Tomiki T. Optical Constants and Exciton States in KCl Single Crystals. II The Spectra of Reflectivity and Absorption Constant. - J.Phys.Soc.Japan, 1977, vol.23, N 6, p.1280-1296.
8. Nagasawa N., Nakagawa H., Nakai Y. Absorption Edge in Solid Solutions of Alkali Halides. - J.Phys.Soc.Japan, 1968, vol.24, N 2, p.356.
9. Суганов В.И., Хотянцев В.Н. Влияние дислокаций на форму экситонных полос поглощения. - Физ.твёрдого тела, 1979, т.21, вып.3, с.939-941.
10. Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Изменения в области края фундаментального поглощения облученных щелочно-галогидных кристаллов. - Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по физике вакуумного ультрафиолетового излучения и взаимодействию излучения с веществом. М., 1982, с.133.
11. Seretlo I.R. Annealing of Defects Produced by Room Temperature Irradiation in Nominally Pure KCl Crystals (I). - Phys.status solidi,a, 1972, vol.10, p.693-650.
12. Hobbs L.W. Point Defect Stabilization in Ionic Crystals at High Defect Concentration. - J.Phys.: Colloque, C 7, 1976, vol.37, p.07-3.
13. Ishii T., Rolfe J. V-Centers in Potassium Bromide Crystals. - Phys.Rev., 1966, vol.141, F 2, p.758-767.
14. Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Термостимулированная люминесценция KCl при температурах 300-600 К. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1980, с.153-167.

15. Гиндина Р.И., Плоом Л.А., Маарос А.А., Пыллу-саар Ю.В. Центры окраски в кристаллах KCl повышенной чистоты. - Ж. прикл. спектроскопии, 1977, т.27, вып.3, с.520-527.

16. Chen R. On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. - J.Appl.Phys., 1969, vol.40, № 2, p.570-585.

17. Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Рентгенолюминесценция монокристаллов KCl при температурах 500-750 К. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1980, с.143-152.

18. Круминьш В.Я., Бауманис Э.А. Генерация и термическое разрушение V_2 -центров в KBr. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1975, с.99-110.

19. Пунг Л.А., Луцик Ч.Б. Парамагнитные и непарамагнитные дырочные центры в KBr. - Физ. твердого тела, 1976, т.18, № 4, с.1176-1178.

20. Эланго М.А. Физические процессы при возбуждении щелочно-галогидных кристаллов ионизирующими излучениями. II. Ионно-электронные явления при создании и разрушении центров окраски в монокристаллах NaCl. - Тр. Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 1962, № 21, с.215-246.

Статья поступила 16 ноября 1982 года.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТУННЕЛЬНУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КСИ-А9

И.К.Витол, У.Т. Рогулис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

В настоящее время излучательные туннельные переходы между основными состояниями пространственно-разделенных доноров (Д) и акцепторов (А) исследованы в полупроводниках [1, 2], щелочно-галогидных кристаллах [3-12] и других твердых телах.

Вероятность прямого излучательного перехода в паре Д-А зависит от ряда факторов: расстояния между Д и А, от углов между осями симметрии Д и А относительно соединяющей оси [7, 9, 13], от колебательного состояния центров [4], а также от ориентации электронных спинов рекомбинирующих центров [10, 15].

Экспериментально-угловая зависимость вероятности туннельного перехода проявляется как поляризованное излучение пары Д-А после предварительной оптической ориентации акцепторов [7-9], а также как осциллирующая кинетика спада туннельной рекомбинационной люминесценции близкорасположенных Д и А [6, 9].

Исследованиям зависимости вероятности излучательного туннельного перехода от колебательного состояния центров посвящены лишь единичные работы [13, 14]. Теория безызлучательного термоактивированного туннельного переноса электрона с учетом фононов и локальных колебаний центров развита, например, в работе Джортнера [16]. В некоторых работах [14] предполагается, что математический аппарат теории безызлучательных туннельных переходов с некоторыми изменениями.

пригоден и для описания вероятности излучательных туннельных переходов.

В настоящей работе ставились следующие задачи:

- 1) экспериментальное изучение изменения спектров излучательной туннельной рекомбинации при изменении температуры;
- 2) выяснение основных экспериментальных закономерностей проявления в кинетике туннельной люминесценции (ТЛ) микромеханизмов диффузии или поворота оси симметрии низко-симметричного акцептора при скачкообразном изменении температуры.

Методика эксперимента

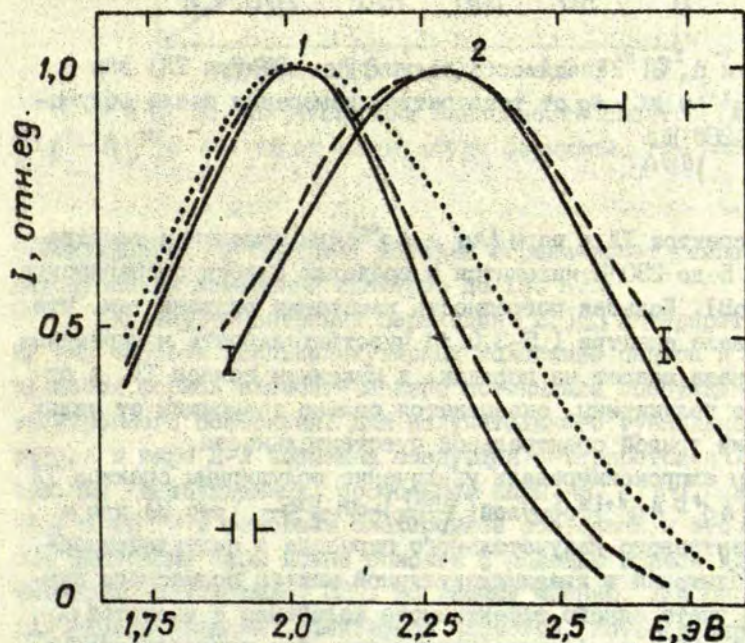
Исследовали монокристаллы KBr , выращенные методом шестидесятикратной зонной плавки в ИЛ АН Эстонской ССР [17], а также монокристаллы KCl с примесью Ag примерно 0,02 мол.%. Образцы размером $6 \times 6 \times 2$ помещали в малоинерционный гелиевый продувной криостат, описание которого дано в [18]. Образцы возбуждали рентгеновской трубкой ЕСВ-2 с вольфрамовым анодом в режиме 50 кВ, 15 мА сквозь бериллиевое окно и алюминиевый фильтр толщиной 1 мм. После возбуждения при температуре T_0 в течение времени, меньшего чем 5 мин, образцы охлаждали до температуры измерения. Температуру в камере образца измеряли $GaAs$ диодом (4,5-77 К) и медно-константановой термопарой (77-350 К). Во время измерения спектров туннельной люминесценции температура стабилизировалась в пределах ± 3 К. Для измерений спектров ТЛ применялся монохроматор МДР-2 с дифракционной решеткой 600 штр/мм (щели 4×4 мм), ФЭУ-106 и светофильтр БС-5. Для измерения интегральной ТЛ использовали ФЭУ-79, ФЭУ, охлажденные парами азота, работали в режиме счета фотонов. Кривую спектра туннельной чувствительности оптического канала получали двумя способами:

- 1) при помощи эталонной лампы накаливания,
- 2) при сопоставлении спектра излучения π -экситона в KCl , полученного на данной установке, с приведенным в работе [19].

Влияние температуры на спектры
туннельной люминесценции КСl-Ag

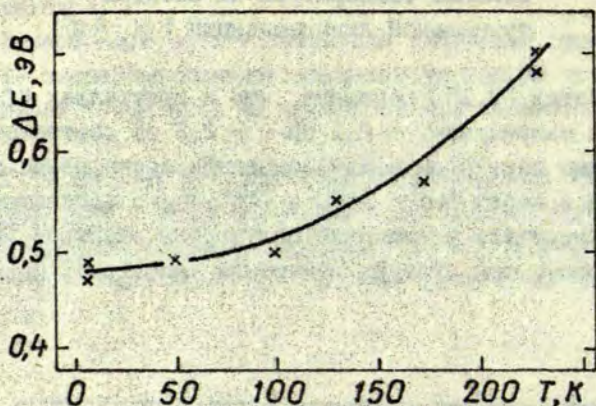
В работах [9,15] показано, что в кристаллах КСl-Ag полосы ТЛ с максимумами $\sim 2,1$ эВ и $\sim 2,3$ эВ соответствуют излучательным переходам между основными состояниями донора и акцептора в парах $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ и $\{Ag^0 - V_K\}$, соответственно.

Мы обнаружили увеличение полуширины спектров ТЛ этих полос при росте температуры измерения (рис.1;2). Сдвиг мак-



Р и с. 1. Спектры ТЛ КСl-Ag после рентгеновского облучения:

1 - при 280 К (пары $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$); 2 - при 165 К (пары $\{Ag^0 - V_K\}$). Температуры измерения: — 8 К, --- 150 К, 230 К.

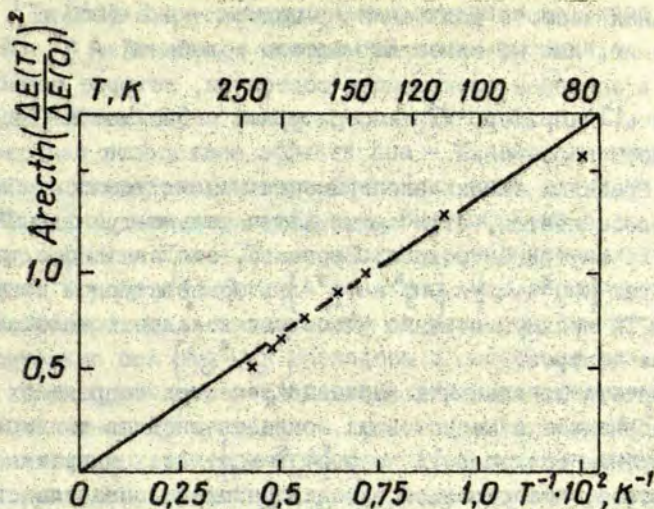


Р и с. 2. Зависимость полуширины спектра ТЛ пар $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ в $KCl-Ag$ от температуры измерения после облучения при 280 К.

симула спектра ТЛ в паре $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ при изменении температуры от 5 до 230 К находится в пределах ошибки эксперимента ($\pm 0,1$ эВ). Большая погрешность измерения вызвана тем, что в интервале спектра 1,5–3,0 эВ чувствительность измерительного канала падает на порядок, и максимум полосы ТЛ, в отличие от полуширины, оказывается сильно зависящим от малых изменений кривой спектральной чувствительности.

Мы аппроксимировали увеличение полуширины спектра ТЛ в паре $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ формулой $\left(\frac{\Delta E(T)}{\Delta E(0)}\right)^2 = \frac{ch \frac{\hbar \omega}{2 \kappa T}}{1 + ch \frac{\hbar \omega}{2 \kappa T}}$ (рис.3) для внутрицентрового излучательного перехода в полуклассическом приближении в квазимолекулярной модели примесного центра при учете одного эффективного колебания с частотой ω . В работе [20] эта формула применялась для исследования Ag^- центра в KCl , подробности вывода ее см., например, в [1].

Из рис.3 можно определить частоту $\omega = (3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$; $\hbar \omega = 23,5 \pm 2,5$ мэВ. Для пары $\{Ag^0 - V_K\}$ расчет дает $\omega = (4 \pm 1) \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Большая погрешность связана с термической



Р и с. 3. Аппроксимация зависимости спектра ТЛ пар $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ в KCl-Ag от температуры формулой $\left(\frac{\Delta E(T)}{\Delta E(0)}\right)^2 = \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}$.

стабильность V_K -центров, которая ограничивает температурный диапазон измерения спектров до 150 К.

Для внутрицентровых переходов $[2I]\omega$ интерпретируется как частота квазимолекулярных колебаний центра и определяется формой адиабатического потенциала возбужденного электронного состояния. Для излучательного туннельного перехода в паре Д-А возможна следующая интерпретация ω . Начальным (возбужденным) состоянием пары $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ является Ag^0 - и Ag^{2+} - в основном электронном состоянии, и это начальное состояние пары можно описать с помощью кривой адиабатического потенциала [22]. По нашему мнению, для пары Д-А ω является средней эффективной частотой, которая определяет кривую адиабатического потенциала и релаксацию начального состояния пары Д-А.

Какова природа этой частоты для пар $\{Ag^0 - V_K\}$ и $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$? В литературе известны, по крайней мере, две частоты, которые расположены в интересующем нас интервале частот - это частота LO-фона в KCl ($\approx 3,95 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$) [23]

и локальная частота колебаний V_K -центра $\approx 4,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [24]. К сожалению, нам не известны частоты колебаний Ag^0 и Ag^{2+} -центров в основном электронном состоянии, которые можно определить, например, из температурной зависимости полуширины полосы поглощения.

В пределах ошибки эксперимента нам не удалось обнаружить особенностей, отличающих излучательно-туннельный переход от внутрицентрового. Вероятно, это связано с тем, что в парах $\{Ag^0 - V_K\}$ и $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ в температурном уширении спектров ТЛ преимущественно участвуют локальные колебания одного из центров.

Частота локальных колебаний V_K -центра в пределах ошибки совпадает с частотой ω , определенной по температурному уширению спектров ТЛ пары $\{Ag^0 - V_K\}$. Это не противоречит гипотезе, что основной вклад в релаксацию начального состояния пары $\{Ag^0 - V_K\}$ вносит частота локальных колебаний V_K -центра, и в V_K -центре происходит основное тепловыделение при релаксации пары. На это указывает и наличие сильной электронно-колебательной связи в V_K -центре, так как при изменении электронного состояния происходят сильные перестройки в ядерной подсистеме центра (делокализация дырки).

Так как частота ω для пары $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ близка к таковой для пары $\{Ag^0 - V_K\}$, возможно, что и в паре $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ основная релаксация начального состояния пары происходит в Ag^{2+} -центре, и ω примерно равна локальной частоте колебаний Ag^{2+} -центра. Для подтверждения этой гипотезы необходимо определение частот локальных колебаний Ag^0 - и Ag^{2+} -центров.

В наших экспериментах не проявился эффект неадиабатичности излучательного туннельного перехода [14], учет которого приводит к линейному дополнительному уширению спектров ТЛ с ростом температуры.

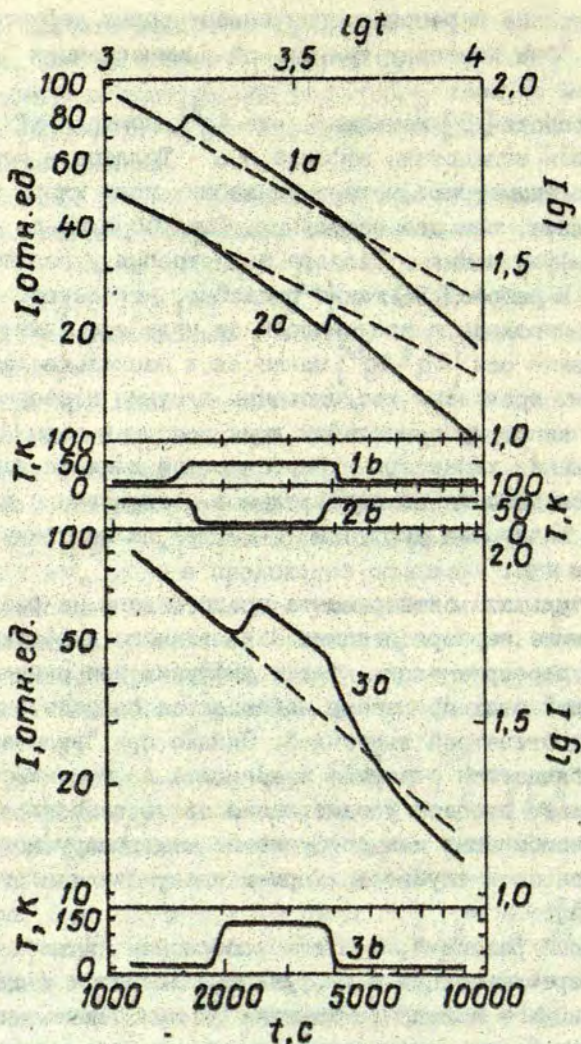
Влияние переориентации анизотропных дефектов
на кинетику туннельной люминесценции

В работе [9] показано, что Ag^{2+} -центр в KCl ниже 50 К анизотропен вследствие эффекта Яна - Теллера и имеет тетрагональную симметрию; четыре ближайших иона хлора находятся в Ag^{2+} ближе, чем два остальных. Выше 50 К из-за динамического эффекта Яна - Теллера анизотропия усредняется во времени. В работе [9] также показано, что вероятность туннельного перехода в зависимости от угла оси симметрии Ag^{2+} -относительно оси $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ меняется в несколько раз.

Нами проведено исследование влияния переориентации Ag^{2+} -на кинетику туннельной люминесценции пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$. Для выявления характерных особенностей влияния переориентации проведено также параллельное исследование влияния процесса медленной диффузии V_K -центра на кинетику ТЛ пары $\{F-V_K\}$ в KBr.

Результаты эксперимента представлены на рис.4 (1а, 2а - влияние переориентации, 3а - влияние диффузии). Как в случае переориентации, так и диффузии при скачкообразном "включении" этих процессов наблюдается прирост интенсивности над отсчетной кинетикой. Однако при "включении" диффузии наблюдается задержка в приросте интенсивности, которая отражает процесс установления квазистационарного радиуса рекомбинации для диффузионно-контролируемого туннельного переноса и служит критерием идентификации этого процесса [25].

Кроме различий, при скачкообразном "включении" процессов переориентации и диффузии наблюдается и существенное различие в поведении кинетик ТЛ при "включении" этих процессов. Если сравнить изменения тангенсов углов наклона кинетик в двойном логарифмическом масштабе $\Delta\alpha$, то при "включении" процессов после времени "выжидания" от 10^2 до $2 \cdot 10^3$ с: $|\Delta\alpha| \leq 0,2$ для "замораживания" вращения (см.рис.4, 1а, 2а) и $|\Delta\alpha| \geq 0,5$ для "замораживания" диффузии (см.рис.4, 3а). Далее обсудим микропроцессы, которые определяют пове-



Р и с. 4. Кинетика ТЛ пар $\{Ag^0-Ag\}$ в $KCl-Ag$ (1а, 2а) и пар $\{F-V_N\}$ в KBr (3а) в зависимости от температуры (1б, 2б, 3б).

Начало отсчета времени по окончании облучения при температурах возбуждения $KCl-Ag$ 280 К и KBr 150 К. Пунктиром показана отсчетная кинетика без изменения температуры.

дение кинетик, характерное для "включения" и "выключения" переориентации низкосимметричного акцептора.

При 8 К (см. рис. 4, 1а) селективно рекомбинируют пары с "выгодной" ориентацией оси симметрии Ag^{2+} -центра относительно оси $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$. После скачкообразного повышения температуры до 60 К наблюдаемый прирост интенсивности дают пары с близкорасположенными донорами и акцепторами, которые из "невыгодной" взаимной ориентации попадают в "выгодную",

После скачкообразного понижения температуры до 8 К уменьшение интенсивности ТЛ происходит без скачка. Уменьшение интенсивности под отсчетной кинетикой определяется тем, что часть Ag^{2+} -центров "замораживается" в "невыгодной" ориентации относительно Ag^0 - и их вклад в суммарную интенсивность ТЛ в дальнейшем уменьшается. Нет обоснованного объяснения тому, что не равны светосумы над отсчетной кинетикой во время "включения" вращения и под отсчетной после "замораживания" вращения.

На основе этой интерпретации мы провели моделирование скачка интенсивности при "включении" переориентации и поведения кинетики при "выключении" переориентации. Результаты моделирования приведены на рис. 5. Зависимость вероятности туннельной рекомбинации от расстояния экспоненциальна:

$$\omega_0 \exp(-AR),$$

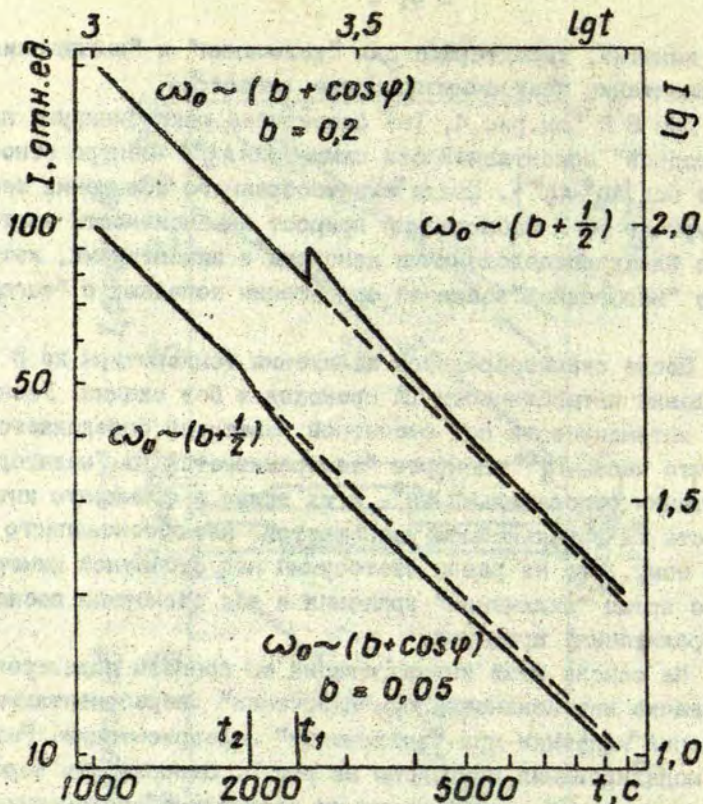
где ω - частотный фактор, A - постоянная.

Квантовомеханический расчет угловой зависимости вероятности туннельной рекомбинации сложный [26,27], поэтому для качественного моделирования и с целью упрощения расчетов мы выбрали вероятность в виде

$$\omega_1 = \omega_0 (b + \cos \varphi) \exp(-AR),$$

где b - постоянная, φ - угол между осью симметрии акцептора и осью Д-А. Начальное распределение по расстояниям и углам в модели изолированных пар дефектов при $t = 0$:

$n_1(0) = \alpha_0 \sin \varphi d\varphi$, где α_0 - постоянная. Развитие распреде-



Р и с. 5. Расчетные кривые кинетики рекомбинации равномерно распределенных пар доноров и акцепторов по расстояниям в парах в зависимости от углового распределения вероятности рекомбинации.

Пунктиром показана отсчетная кинетика рекомбинации без изменения углового распределения вероятностей рекомбинации.

ления во времени определяется кинетическим уравнением :

$$\frac{\partial n_1(t)}{\partial t} = -\omega_1 n_1(t)$$

Решение его - распределение в любой момент $t \leq t_1$:

$$n_1(t) = n_1(0) \exp(-\omega_1 t)$$

Интенсивность рекомбинации:

$$I(R, \varphi, t) \sim - \frac{\partial n_1(t)}{\partial t} = \omega_1 n_1(t).$$

После усреднения по R и φ получаем:

$$I(t) = \frac{\alpha_0}{At} \quad \text{при } t = t_1.$$

В момент времени t_1 распределение по расстояниям и углам в парах уже не равномерное. Решается кинетическое уравнение с этим распределением в качестве начального. В итоге получаем:

$$I(t) = \frac{\alpha_0(b+1/2)}{At_1} \ln \left(1 + \frac{t_1}{bt + \frac{t-t_1}{2}} \right) \quad \text{при } t > t_1.$$

При "выключении" переориентации (см. рис. 5, нижняя кривая) в результате аналогичных вычислений получаем:

$$I(t) = \frac{n_0}{At} \quad \text{при } t < t_2.$$

$$I(t) = \frac{\alpha_0}{A(t-t_2)} \left\{ 1 - \frac{(b+1/2)t_2}{t-t_2} \ln \left[1 + \frac{t-t_2}{bt + \frac{t-t_2}{2}} \right] \right\} \quad \text{при } t > t_2.$$

Полученные выражения справедливы при условии $\omega_0 t \gg 1$. Численные значения параметров α_0, A, ω_0 качественный вид кривых не изменяют.

В результате обобщения поведения кинетики ТЛ в зависимости от режима изменения температуры при разных длительностях "включения" вращения и диффузии в качестве критерия для идентификации процессов вращения и диффузии акцептора можно выдвинуть изменение коэффициента наклона кинетики после скачкообразного "замораживания" вращения ($|\Delta\alpha| \leq 0,2$) и диффузии ($|\Delta\alpha| \geq 0,5$). Физическая обоснованность такого критерия заключается в том, что в процессах диффузии, в отличие от процессов вращения, происходит относительное увеличение числа близких пар и уменьшение числа далеких пар, что значительно увеличивает угол наклона кинетики в двойном логарифмическом масштабе.

Выводы

1. Обнаружено увеличение полуширины спектра излучательной туннельной рекомбинации в парах $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ и $\{Ag^0 - V_K\}$ с ростом температуры по закону, характерному для внутрицентровых переходов. Определена средняя частота эффективных колебаний, которая определяет релаксацию решетки в возбужденном состоянии для этих пар. Если релаксация происходит преимущественно в одной компоненте пары, то эта частота примерно равна частоте, определяющей релаксацию решетки в основном состоянии этой компоненты.

2. В качестве критерия разделения микромеханизмов диффузии или поворота оси симметрии низкосимметричного акцептора установлено относительное изменение коэффициента наклона кинетик туннельной люминесценции при "замораживании" этих механизмов.

Авторы благодарны А.Шлюгеру, А.Гайлитису за обсуждение и критические замечания, В.Плеханову и А.Кап ро за содействие при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. William F. Donor-Acceptor Pairs in Semiconductors. - *Phys.status solidi*, 1968, vol.25, p.493-512.

2. Dean P.I. Inter - Impurity Recombination in Semiconductors. - In: *Progress in Solid State Chemistry*, 1973, vol.8, p.1-126.

3. Аболтынь Д.Э., Плеханов В.Г. Туннельная и термо-стимулированная люминесценция кристаллов NaJ и $NaCl$. - *Оптика и спектроскопия*, 1981, т.50, № 6, с.1147-1155.

4. Кандерс У.К. Излучательная туннельная рекомбинация дефектов в ионных кристаллах. Автореф.дис.на соиск.ученой степени канд.физ.-мат.наук. Рига, 1980. 23 с.

5. Аболтынь Д.Э., Витол И.К., Гринфелдс А.У. Туннельная люминесценция KCl . - *Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах*, 8. Рига, 1980, с.132-142.

6. Tashiro T., Takeuchi S., Saidoh M., Itoh N. Luminescence Induced by Tunneling Recombination Between Neutral Silver Atoms and V_K -Centers in Alkali Halides. - Phys.status solidi, b, 1979, vol.92, p.611-618.

7. Грабовскис В.Я., Витол И.К., Кангро А.Р. Наведенная поляризация туннельной люминесценции в кристаллах KCl и KBr. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1977, вып.6, с.73-81.

8. Delbecq C.J., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling Recombination of Trapped Electrons and Holes in KCl-AgCl and KCl-TlCl. - Phys.Rev.B: Solid State, 1974, vol.9, p.4497-4505.

9. Delbecq C.J., Dexter D.L., Yuster P.H. Tunneling Recombination Luminescence Between Ag^0 - and Ag^{2+} - in KCl-Ag. - Phys.Rev.B: Solid State, 1978, vol.17, p.4765-4774.

10. Delbecq C.J., Yuster P.H. Spin Polarization Quenching of Tunneling Recombination Luminescence in KCl:AgCl Crystals. - Phys.status solidi, b, 1975, vol.68, p.K21-23.

11. Shluger A., Kotomin E., Kantorovich L. Calculation of Energies of Radiative Tunneling Transitions Between Defects in Alkali Halides. - Solid State Commun., 1982, vol.42, p.749-752.

12. Grabovskis V.J., Vitols I.K. Tunneling Recombination Luminescence in KBr and KCl. - J.Luminescence, 1979, vol.20, p.337-341.

13. Гайлитис А.А. Вероятность спонтанного излучательного перехода между пространственно-разделенными локализованными состояниями. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, с.26-41.

14. Иванов Г.К., Кожушнер М.А., Шлюгер А.Л. Механизм и кинетика радиационно-туннельных переходов. - Хим.физика, 1982, вып.1, с.907-923.

15. Баранов П.Г., Вещунов Ю.П., Романов Н.Г. Регистрация ЭПР электронных и дырочных центров по туннельному рекомбинационному послесвечению облученных кристаллов. - Физ. твердого тела, 1980, т.22, с.3732-3735.

16. Jortner J. Temperature Dependent Activation Energy for Electron Transfer Between Biological Molecules. - J.Chem.Phys., 1976, vol.64, N 12, p.4860-4867.

17. Гиндина Р.И., Зайтов Ф.Н., Исмаилов Т.И., Лушник Ч.Б., Плоом Л.А. Термическая диссоциация $(Cl_2)^0_{Ag}$ в облученных кристаллах KCl. - Тр. Ин-та физики АН СССР, 1980, т.51, с.125-142.

18. Кангро А.Р. Туннельная люминесценция $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекол. Автореф. дис. на соиск.ученой степени канд.физ.-мат. наук. Рига, 1980. 21 с.

19. Purdy A.E., Murray R.B. Studies of Self-Trapped Exciton Luminescence in KCl. - Phys.Rev.B: Solid State, 1977, vol.15, p.1897-1907.

20. Kleemann W. Anionische Silberzentren ("B-Zentren") in Alkalihalogeniden. - Z.Phys., 1968, Bd.214, S.285-320.

21. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., 1974. 335 с.

22. Шлюгер А.Л. Электронная структура и туннельная рекомбинация радиационных дефектов в щелочно-галлоидных кристаллах. Автореф. дис. на соиск.ученой степени канд. физ.-мат.наук. Рига, 1981. 26 с.

23. Kushusha M.S., Kushwaha S.S. Lattice Dynamics of Potassium Halides (KCl, KBr and KI). - J.Phys.Soc.Japan, 1980, vol.48, p.377-383.

24. Goovaerts E., Schoemaker D. Inelastic Light Scattering of the V-Centers in the Alkali Halides. - Phys.status solidi,b, 1978, vol.88,p.615-621.

25. Тале И.А., Гайлитис А.А. Изучение диффузии и туннельной рекомбинации возбуждений в кристаллофосфорах автоматизированными неизотермическими методами. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1971, т.35, вып.7, с.1336-1339.

26. Doktorov A.B., Khairutdinov R.P., Zamarnov K.I. Analysis of Kinetic Models for the Tunnel Electron Transfer Reactions. Reaction Kinetics for Various Radial and Angular Dependences of the Tunneling Probability. - Chem.Phys., 1981, vol.61, p.351-564.

27. Brocklehurst B. Electron Tunneling in Molecular Solids. An Orbital Overlap Model. - J.Phys.Chem., 1979, vol.83, p.536-545.

Статья поступила 25 октября 1982 года.

ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ДЫРОК В КРИСТАЛЛАХ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

П. А. Кулис
ИИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

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., [1-7]) природа большинства дефектов, служащих центрами захвата в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, изучена недостаточно. Идентифицированы пики ТСЛ-дефектов, в состав которых входят катионные вакансии [7], так называемые V-центры. При температуре выше комнатной ТСЛ в неактивированных кристаллах обусловлена, в основном, освобождением дырок от V-центров. В температурном интервале от 80 до 300 К многими авторами [1-6] наблюдались четыре группы максимумов ТСЛ - при 100, 220, 255, 280 К. Пик ТСЛ при 220 К является доминирующим в большинстве образцов и, по мнению многих авторов, обусловлен освобождением дырок от центров захвата [2,3,6] и их рекомбинацией с электронными центрами. Пик ТСЛ при 255 К обусловлен освобождением электронов от центров захвата, его интенсивность меняется от образца к образцу [2,3,6]. Остальные пики ТСЛ на несколько порядков слабее по интенсивности. Результаты исследования энергии тепловой активации и частотного фактора для одних и тех же групп пиков ТСЛ сильно отличаются у разных авторов [1-4].

Нами методами термоактивационной спектроскопии подробно изучен пик ТСЛ при 220 К, исследован механизм рекомбинации и определена энергия активации релаксационного процесса.

Образцы и методика

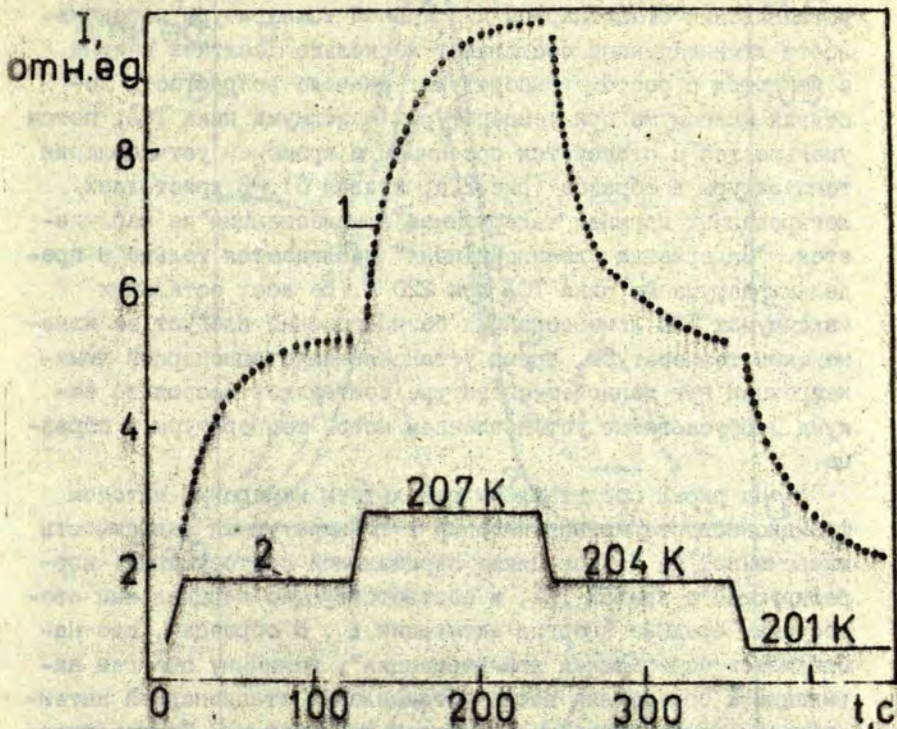
Кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были синтезированы методом Вернейля и методом Чохральского. Исследовались номинально чистые образцы, термохимически обработанные при парциальном давлении кислорода $\sim 10^{-20}$ атм и при температуре 2250 ± 50 К в течение 5 часов, а также кристаллы, легированные Ga, Mg, Ti . Из выращенных слитков были вырезаны пластинки размером $10 \times 10 \times 1$ мм³. Образцы, приклеенные силиконовым каучуком к держателю криостата, возбуждали рентгеновскими лучами (трубка ЕСВ2-W, 45 кВ, 15 мА) через алюминиевый фильтр толщиной 1,5 мм при 80 К в течение 0,5 часа. Параметры релаксационного процесса - энергию активации и частотный фактор - оценили по результатам измерений методом фракционного термовисвечивания. Методика измерений в фракционном режиме нагрева, а также обработка экспериментальных данных рассмотрены в работе [8].

При исследовании методом фракционного термовисвечивания глубину модуляции по температуре в каждом цикле нагрев - охлаждение образца, а также прирост максимальной температуры образца от цикла к циклу выбрали пропорциональными абсолютной температуре образца, т.е. выполняли нелинейный закон термического стимулирования во времени равный $dT/dt = aT$.

Скорость нагрева (охлаждения) при исследовании "задержанной" люминесценции и туннельной люминесценции - $3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. Спектральный диапазон исследования люминесценции от 1,5 до 6 эВ.

Результаты

При изучении кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, термохимически обработанных в восстановительных условиях, а также кристаллов, легированных ионами галлия и титана, методом фракционного термовисвечивания обнаружено, что в температурном интервале 200-240 К интенсивность рекомбинационной люминесценции



Р и с. 1. Кинетика термостимулированной люминесценции кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанного в восстановительных условиях, возбужденного рентгеновскими лучами при 80 K после скачкообразного изменения температуры;

1 - кинетика люминесценции, 2 - режим температуры.

продолжает изменяться - возрастать или уменьшаться, соответственно, после скачкообразного нагрева или охлаждения образца до новой температуры и с последующим термостатированием, т.е. наблюдается так называемая, задержанная люминесценция. На рис. 1 изображено изменение рекомбинационной люминесценции кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанного в восстановительных условиях, облученного рентгеновскими лучами при

80 К после скачкообразного изменения температуры. Время установления стационарной для данной температуры интенсивности люминесценции составляет несколько десятков секунд и меняется с ростом температуры: сначала возрастает, достигая максимума при температурах максимума пика ТСЛ, потом уменьшается и становится сравнимым с временем установления температуры в образце (рис.2,а, кривая 5). В кристаллах, легированных магнием, "задержанная люминесценция" не наблюдается. "Задержанная люминесценция" наблюдается только в пределах разрушения пика ТСЛ при 220 К. Во всех остальных максимумах ТСЛ люминесценция безынерционно следует за изменениями температуры, время установления стационарной люминесценции при данной температуре составляет несколько секунд и обусловлено установлением новой температуры в образце.

На рис.2 представлены результаты измерений методом фракционного термовысвечивания - температурная зависимость высвеченной на каждом цикле парциальной светосуммы I, коррелирующей с кривой ТСЛ, и соответствующие парциальным светосуммам средние энергии активации E . В образцах, где наблюдалась "задержанная люминесценция", величину энергии активации E определяли после установления стационарной интенсивности люминесценции при каждой температуре. Температура максимума зависимости парциальной светосуммы наблюдается при температурах ниже максимумов ТСЛ, измеренных при линейном режиме нагрева, поскольку средняя скорость нагрева в фракционном режиме меньше.

Все исследованные образцы имеют схожую температурную зависимость высвеченной на каждом цикле парциальной светосуммы. Зависимость высвеченной парциальной светосуммы от температуры для образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанного в восстановительных условиях, показывает максимум при температуре 210 К (рис.2,а, кривая 1), для образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ максимум расположен при более высоких температурах (см.рис.2,а, кривая 2) для кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{Ga}$ максимум значительно шире (рис.2,а, кривая 3).

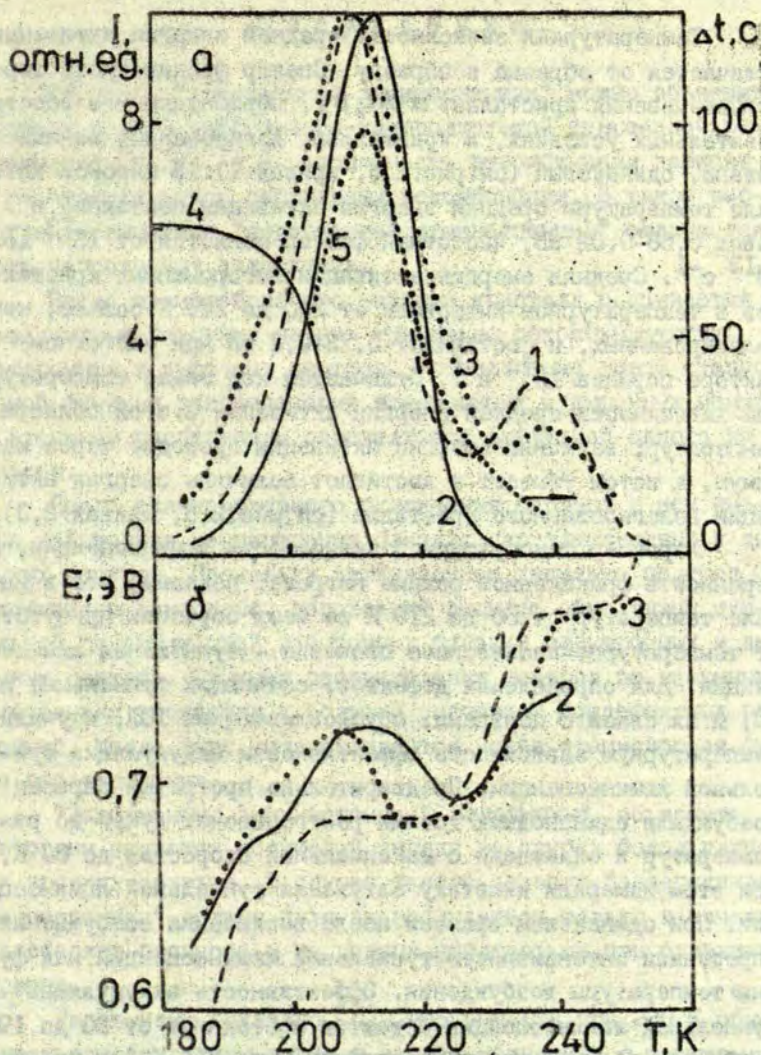


Рис. 2 Кривые температурных зависимостей вытесненной в спектре парциальной светосуммы (а) и средней энергии активации (б) образцов, возбужденных при 80 К рентгеновскими лучами.

1 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, 3 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}$, 4 - эффективность аккумуляции туннельной люминесценции образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 - время установления Δt стационарной люминесценции после скачкообразного изменения температуры.

Температурная зависимость средней энергии активации отличается от образца к образцу. Спектр фракционного термовысвечивания кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обработанных в восстановительных условиях, и кристаллов, легированных ионами титана, одинаковый (см.рис.2,б, кривая 1). В широком интервале температуры средняя энергия активации постоянна и равна $0,68 \pm 0,02$ эВ, частотный фактор меняется от 10^{13} до 10^{12} с^{-1} . Средняя энергия активации легированных кристаллов в температурном интервале от 200 до 220 К больше, чем нелегированных, и составляет $0,73 \pm 0,2$ эВ при частотном факторе порядка 10^{14} с^{-1} . Отличается ход также температурной зависимости средней энергии активации в этой области температур; величина энергии активации проходит через максимум, а потом убывает и достигает величины энергии активации нелегированного кристалла (см.рис.2,б, кривая 2,3).

Характер температурной зависимости люминесценции, измеренной в фракционном режиме нагрева, показал, что в интервале температур от 80 до 210 К во всех образцах присутствует температурно-независимое свечение - туннельная люминесценция. Для определения дефектов, создающих туннельные пары, и их связи с центрами, обуславливающими ТСЛ, изучали температурную зависимость эффективности аккумуляции туннельной люминесценции. Предварительно прогретый образец возбуждали одинаковыми дозами рентгеновских лучей до разных температур и охлаждали с максимальной скоростью до 80 К, при этом измеряли кинетику затухания туннельной люминесценции. При одинаковом времени после выключения возбуждения определяли интенсивность туннельной люминесценции как функцию температуры возбуждения. Эффективность аккумуляции туннельной люминесценции остается постоянной от 80 до 195 К и убывает до нуля при температурах выше 210 К (см.рис.2,в, кривая 4).

Обсуждение

Сущность "задержанной люминесценции" можно объяснить в рамках теории диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации [9-12], т.е. вероятность рекомбинации зависит от расстояния между партнерами рекомбинации. В таком рассмотрении кинетика "задержанной люминесценции" отличается после нагрева или охлаждения.

После скачкообразного нагрева кристалл оказывается объединенным близкими парами туннельно рекомбинирующих электронных и дырочных центров. Установление новой стационарной функции распределения электронных и дырочных центров по взаимным расстояниям определяется диффузией одного из центров.

После скачкообразного охлаждения образца в нем имеется избыточная концентрация близких пар электронных и дырочных центров. Поскольку диффузионное движение центров охлаждением замедлено, переходный процесс обусловлен туннельной рекомбинацией избыточных близких электронных и дырочных центров. Функция распределения центров по взаимным расстояниям смещается к большим значениям междефектных расстояний, после чего устанавливается новая стационарная функция распределения.

"Задержанную люминесценцию" невозможно объяснить повторным захватом носителей заряда на других более глубоких уровнях захвата. В случае такого захвата "задержанная люминесценция" должна была бы наблюдаться только в начальных стадиях процесса и не должна наблюдаться при охлаждении образца.

Ранее нами показано [6], что пик ТСЛ при 220 К обусловлен освобождением дырок и их рекомбинацией с электронными центрами. Это подтверждается другими авторами [2,3]. Исследование температурной зависимости эффективности аккумуляции туннельной люминесценции в кристаллах α - Al_2O_3 указывает, что одной компонентой пары являются дырочные центры, обуславливающие пик ТСЛ при 220 К (см. рис. 2, а, кривая Г, 4).

Другой - более термически стабильные электронные центры. Учитывая термохимическую обработку в восстановительных условиях, таким могут являться F^+ - или F^- -центры [13,15]. Это все указывает на то, что "задержанная люминесценция" в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обусловлена диффузией дырочной компоненты туннельной пары.

Температурная зависимость времени установления стационарной люминесценции после скачкообразного повышения температуры проходит через максимум (см. рис.3,а, кривая 5). Теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации предполагает, что время установления стационарного значения "задержанной люминесценции" определяется коэффициентом диффузии, величина которого меняется от температуры [11]. В начальных стадиях, когда коэффициент диффузии мал, время установления стационарного значения люминесценции может быть сколь угодно большим. С ростом температуры величина коэффициента диффузии увеличивается, а время установления стационарной люминесценции уменьшается. Наблюдаемая температурная зависимость времени установления стационарной люминесценции обусловлена одновременным протеканием двух рекомбинаций - диффузионно-контролируемой дырочной и электронной. Последняя происходит в низкотемпературной части пика ТСЛ при 220 К. На присутствие электронной рекомбинации указывает и температурная зависимость средней энергии активации (рис.2,б, кривая I), имеется изгиб при энергии 0,64 эВ.

Известно, что легирование кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ галлием вызывает появление нового пика ТСЛ при 210 К, обусловленного освобождением электронов, захваченных на ионах галлия. [16]. Легирование кристалла галлием не влияет на характер "задержанной люминесценции", уменьшается лишь интервал температуры, при которой наблюдается "задержанная люминесценция". Как в кристаллах преднамеренно не легированных, так и легированных галлием начальная стадия диффузионно-контролируемой рекомбинации замаскирована другой рекомбинацией, обусловленной освобождением электронов от центров захвата. По мере опустошения электронных центров захвата начинает диминировать диффузионно-контролируемая рекомбинация.

Диффузионный механизм миграции может осуществляться по локализованным состояниям дефектов (при достаточно высоких концентрациях дефектов) или по регулярным узлам кристаллической решетки.

По мнению авторов [2,17], пик ТСЛ при 220 К связан с присутствием ионов магния, которые всегда есть в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В кристаллах, синтезированных методом Чохральского, 10^{-3} мас. % и 10^{-1} - 10^{-2} мас. % в кристаллах, синтезированных методом Вернейля. Ионы Mg^{2+} могут служить эффективными центрами захвата дырок. Однако такая концентрация ионов магния является недостаточной для осуществления миграции дырок по локализованным состояниям примеси. Чтобы окончательно убедиться в том, что диффузия дырок не проходит по ионам магния, исследовали образцы с повышенной концентрацией магния. Если бы диффузия дырок была связана с примесью магния, то с повышением концентрации ионов Mg^{2+} , условия диффузии были бы облегчены и эффект "задержанной люминесценции" должен был бы возрасти и появляться при меньших температурах. Но в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированных магнием, "задержанная люминесценция" не наблюдалась.

Спектр фракционного термовисвечивания кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированного магнием, похож на спектр кристалла с галлием. Наблюдается перекрывание двух рекомбинаций: одной, характерной для нелегированного кристалла, с энергией активации 0,68 эВ и частотным фактором 10^{13} - 10^{12} с^{-1} и другой, накладываемой на первую. Энергия активации последней по экспериментальным данным занижена: моделирование на ЭВМ [8] показывает, что энергия активации 0,76 эВ, а частотный фактор порядка 10^{14} с^{-1} .

Экспериментальные данные показывают, что диффузия дырок не проходит по локализованным состояниям примеси магния.

В кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, легированных титаном, который является эффективным центром захвата электронов и в кристаллах, обработанных в восстановительных условиях спектр фракционного термовисвечивания идентичен. "Задержанная люминесценция" наблюдается от 200 до 240 К, а максимальное

время установления стационарной люминесценции достигает нескольких сот секунд.

Экспериментальные результаты показывают, что диффузионная миграция дырок происходит по узлам регулярной решетки и ее нельзя объяснить миграцией по локальным состояниям примесей. Диффузионный процесс миграции выражен тем ярче, чем больше в кристалле имеется глубоких центров захвата для электронов (F^+ , F -центры или Ti -центры).

Ранее "задержанная люминесценция", обусловленная диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинацией, наблюдалась в щелочно-галлоидных кристаллах при делокализации V_k -центров [18] и в ортофосфате бария при делокализации автолокализованных дырок [19].

На основе полученных результатов можно высказать гипотезу об автолокализации дырок в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Делокализация дырок происходит при температурах 200-220 К. Теоретические расчеты [20] показывают, что в решетке может происходить автолокализация дырок.

В ы в о д ы

1. В кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с эффективными центрами захвата электронов в температурном интервале 200-240 К наблюдается "задержанная люминесценция", обусловленная диффузионно-контролируемой рекомбинацией дырок.

2. Диффузионная миграция дырок осуществляется по узлам регулярной кристаллической решетки и не связана с примесями.

3. Высказана гипотеза об автолокализации дырок в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cooke D.W., Roberts H.E., Alexander C.H. Thermoluminescence and Emission Spectra of UV-Grade Al_2O_3 from 90 to 500 K. - J.Appl.Phys., 1978, vol.49, p.3451-3457.
2. Cooke D.W., Payne I.W., Senti R.S. Low-Temperature Thermoluminescence Studies of Al_2O_3 . - J.Appl.Phys., 1981, vol.52, p.3606-3610.
3. Jeffries B.J., Brewer J.D., Summers G.P. Photoconductivity and Charge Trapping in $\alpha-Al_2O_3$. - Phys.Rev.B, 1981, vol.24, p.6074-6082.
4. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Хаймов-Мальков В.И. Термовысвечивание кристаллов корунда после облучения при низких температурах. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т.16, с.1961-1965.
5. 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.
6. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Valbis J.A. On the Mechanism of the Recombination Luminescence of $\alpha-Al_2O_3$ Crystals with Non-Stoichiometric Excess of Aluminium. - Phys. status solidi, a, 1980, vol.58, p.225-229.
7. Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H. Optical and ESR Studies of Hole Centers in γ -Irradiated Al_2O_3 . - Phys. status solidi, a, 1977, vol.39, p.669-674.
8. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1981, т.45, с.245-252.
9. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. 328 с.
10. Waite T.R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion Controlled Reactions. - Phys.Rev.B, 1957, p.1716-1738.
11. Kuzovkov V., Kotomin B. Generalized Theory of Diffusion Controlled Defect Annealing. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1980, vol.13, p.1499-1502.
12. Антонов-Романовский В.В. Рекомбинационная кинетика, контролируемая одновременно диффузией и туннельным процессом. - Физ.твердого тела, 1976, т.18, с.484,488.
13. Валбис Я.А., Спрингис М.Е. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов $\alpha-Al_2O_3$. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.и техн.наук, 1977, № 5, с.51-57.

14. Валбис Я.А., Кулис П.А., Спрингис М.Е. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, № 6, с.22-28.
15. Lee K.H., Crawford J.H. Luminescence of the F-Center in Sapphire. - Phys.Rev.B., 1979, vol.19, p.3217-3221.
16. Валбис Я.А., Кулис П.А., Тале И.А. Рентгенолюминесценция и ТСЛ кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесями циркония и галлия. - В кн.: IV Всесоюзный симпозиум "Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения". Тез.докл. Иркутск, 1982, с.13.
17. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Vainer V.S., Valbis J.A. Impurity-Associated Colour Centres in Mg- and Ca-Doped Al_2O_3 Single Crystals. - Phys.status solidi, b, 1981, vol.104, p.719-725.
18. Тале И.А., Гайлитис А.А. Изучение диффузии и туннельной рекомбинации возбуждений в кристаллофосфорах автоматизированными неизотермическими методами. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, т.35, с.1336-1339.
19. Tale I.A., Kulis P.A., Kronghaus V.V. Recombination Luminescence Mechanisms in $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. - J.Lum., 1979, vol.20, p.343-347.
20. Colbourn E.A., Mackrodt W.C. Optical, Thermal and Polaron Energy Levels in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. - Sol.St.Com., 1981, vol.40, p.265-267.

Статья поступила 10 февраля 1983 года.

A CRITICAL REMARK ON CORRELATIONS BETWEEN THE GLOW PEAKS
AND THE NATURE OF TRAPS IN α - Al_2O_3 : THE MECHANISM
OF THERMALLY STIMULATED EXOELECTRON EMISSION

G. Rudlof, H. Glasfeke

Sektion Physik, Wilhelm-Pieck University Rostock, GDR

Recent investigations of thermally stimulated relaxation phenomena are concentrated on elucidating the nature of the physical and/or chemical processes responsible for the observed effects [1] as well as on kinetic description of the processes in order to get quantitative information in connection with microscopic models of thermal stimulation [2]. Unfortunately, the methods of studying these phenomena, e.g. the thermally stimulated luminescence (TSL), current (TSC) and exoelectron emission (TSEE) do not provide direct information on the nature of relaxation centres, which often behave as deep traps. For this purpose comparative investigations of the temperature dependence of ESR, ENDOR or correlated optical absorption bands are necessary. In an ideal case this should be done simultaneously on the same sample, which is rather difficult because of experimental reasons. Therefore authors mostly compare the results of separate measurements, often performed using different temperature regimes, and even taken from literature. An example of such treatment is given in Fig.1, which presents the temperature dependence of trap concentration of the first dominant peak of TSEE of α - Al_2O_3 powder after 0,5 keV electron excitation [3,4] compared with TSL data by CRAWFORD et al. after γ -excitation [5]. The glow peaks have identical maximum temperatures $T_M = 420$ K at linear heating rates of 0,30 and 0,33 K/s, respectively. Therefore these peaks are believed to result from the same traps, which have been identified by CRAWFORD et al. by comparison

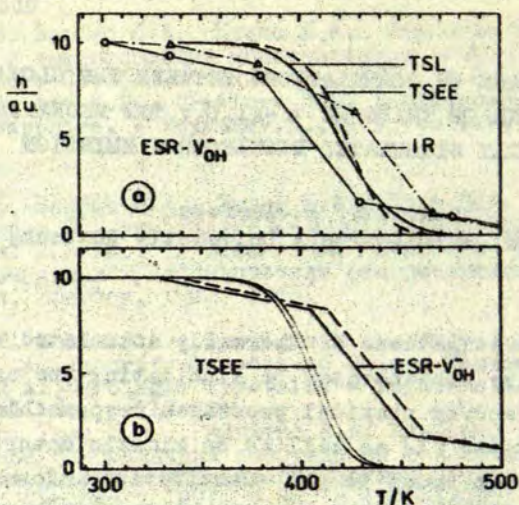


Fig. 1. a. Normalized concentrations of filled traps according to (TSL [5] obtained by integration of Fig.2 in [5]) and TSEE [4,10] as well as that of V_{OH}^- -centres in α - Al_2O_3 detected by ESR [5] and IR-absorption [6] for the linear in time and isochronal annealing ($\Delta t_a = 600$ s) respectively. Note the inconsistency of the ESR and IR results.

b. The same curves recalculated assuming equal heating rates and the analysis of shifted ICAC's:

— ESR after shifting by $\Delta T/2 \approx 25$ K to higher temperatures; - - - ESR after tentative estimation of additional shift due to recoiling to initial temperature (see text); TSEE for $T_L = 0.06$ K/s (left) and $T_L = 0.08$ K/s (right).

with quasi-isochronal annealing of ESR [5] and IR-absorption [6] (see Fig.1) as V_{OH}^- -centres, i.e. hole traps. Consequently, TSEE should proceed via a hole initiated AUGER-mechanism [7] or by selfabsorption of TSL, i.e. internal photoeffect.

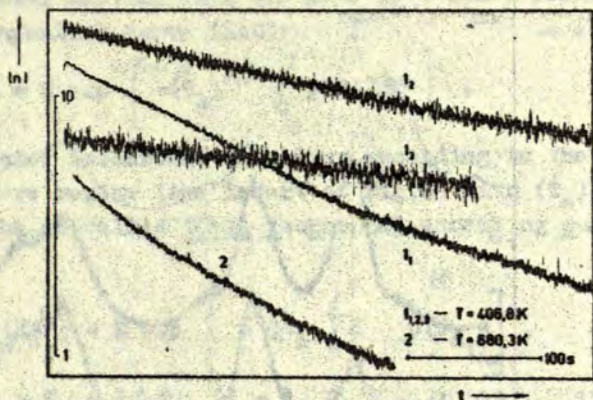


Fig. 2. Some examples of isothermal annealing curves which are approximately composed of straight lines. In general, a single straight line is not observed because of the complex trap structure of the samples [3,9].

Curves l_1 , l_2 and l_3 are plotted with zero "depression".

However, some evidence can be given of these correlations being incorrect. Assume the first order kinetics, which has been verified for TSEE by isothermal annealing (Fig.2) as well as by the independence of glow peak position of the initial occupancy of traps (Fig.3, see also Fig.8) in the case of only one type of discrete traps with temperature independent parameters. Then for an arbitrary $T(t)$ regime, we get

$$h(T(t)) = H \exp - \left[\int_{t_0}^t p(T(t')) dt' \right], \text{ with } p = s \exp(-E/kT), \quad (1)$$

for concentration of filled traps h , with activation energy E , frequency factor s , $H = h(t = t_0)$, Bolzmann constant k , absolute temperature T , time t [8].

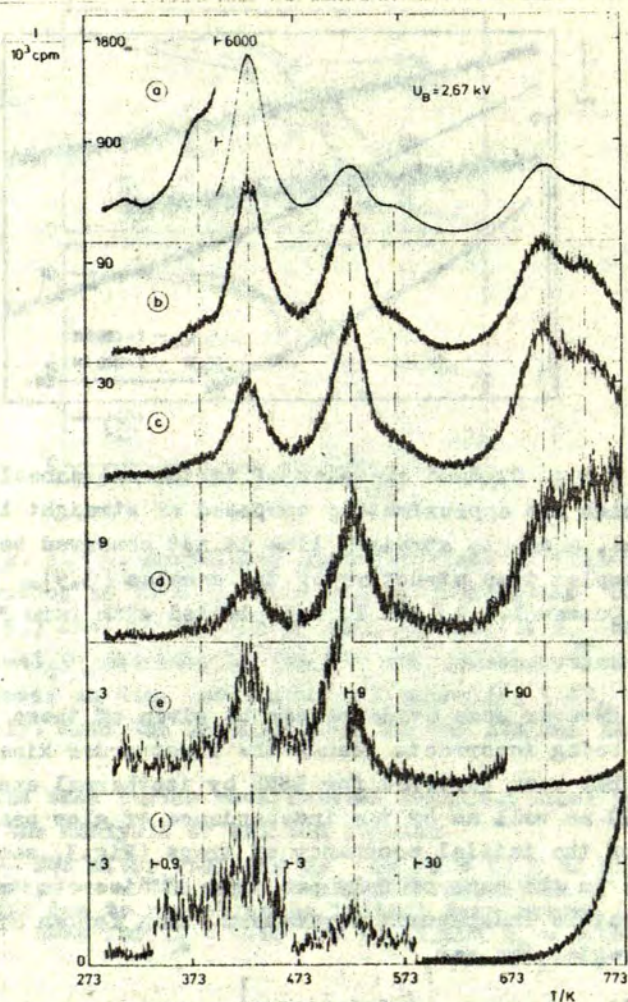


Fig. 3. Independence of glow peak positions of the trap occupancy for the excitation with 2,67 keV electrons. The intensity varies by a factor ranging from 1100 (first maximum) to 6600 (second maximum).

Linear heating with the rate $\dot{T}_L = \text{const}$ results in a linear annealing curve (IAC):

$$h(T) = H \exp \left[-(\dot{T}_L)^{-1} \int_{T_0}^T p(T') dT' \right]. \quad (2)$$

For stepwise isochronal annealing according to the first temperature regime (see insert of Fig.4) with $(\dot{T}_a)^{-1} = 0$ we get the so-called ideal isochronal annealing curve (ICAC):

$$h'_0(T_{a_j}) = H \exp \left[-\Delta t_a \sum_1^j p(T_{a_1}) \right], \quad (3)$$

with $T_{a_j} = T_0 + j\Delta T_a$ ($j = 1, 2, 3 \dots$; $\Delta t_a, \Delta T_a = \text{const}$), where h'_0 denotes the concentration of filled traps at the end of a step, which is equal to h'_1 , the concentration at the beginning of the next step (cf. Fig.5).

For finite constant heating rates between the steps we get from (1,2)

$$h'_1(T_{a_j}) = h'_0 \exp \left[-(\dot{T}_a)^{-1} \int_{T_0}^{T_{a_j}} p(T) dT \right]. \quad (4)$$

In many cases the sample is cooled down after each annealing step to T_0 . In case of the second temperature regime (see insert of Fig.4) we have

$$h'_2(T_{a_j}) = h'_0 \exp \left[-2(\dot{T}_a)^{-1} \sum_1^j \int_{T_0}^{T_{a_j}} p(T) dT \right]. \quad (5)$$

The restriction of a constant cooling rate (equal to the heating rate) has no essential influence on the results discussed further.

Finally we define the analysed ICAC's:

$$h_1(T) = h_1(T_{a_j} + \frac{1}{2}\Delta T_a) = h'_1(T_{a_j}), \quad (i = 0, 1, 2), \quad (6)$$

i.e. the measured ICAC's h_1 shifted by $\Delta T_a/2$ to higher temperatures.

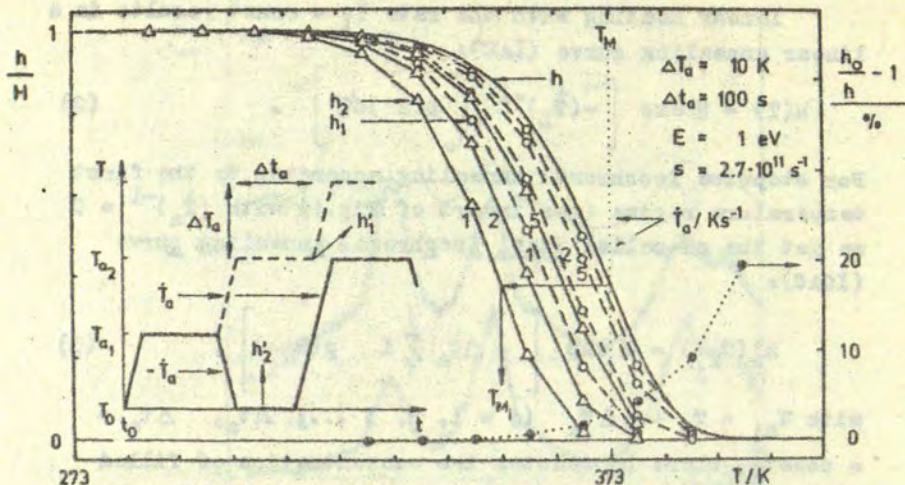


Fig. 4. Linear annealing curve $h(T)$ vs. shifted isochronal annealing curves $h_1(O)$, $h_2(\Delta)$ according to two different temperature regimes (insert), as well as the relative error of the ideal ICAC (3) vs. $h(T)$ (\bullet) for single traps and the first order kinetics. T_M, T_{M1} - the maximum temperatures of the corresponding glow curve and the "isochronal glow curve".

According to BALARIN et al. (BRZ). [10] a direct comparison of IAC's and ICAC's is only possible: a) for h_0 , the shifted measured ideal ICAC h'_0 , b) if the condition

$$\dot{T}_{IC} = \Delta T_a / \Delta t_a = \dot{T}_L \quad (7)$$

is fulfilled.

Neglecting a) results in an error of only $\Delta T_a/2$, but neglecting b) results in additional errors up to 100% or more (Fig.5): in this case one observes a shift of the ICAC to lower T with respect to the IAC, which increases

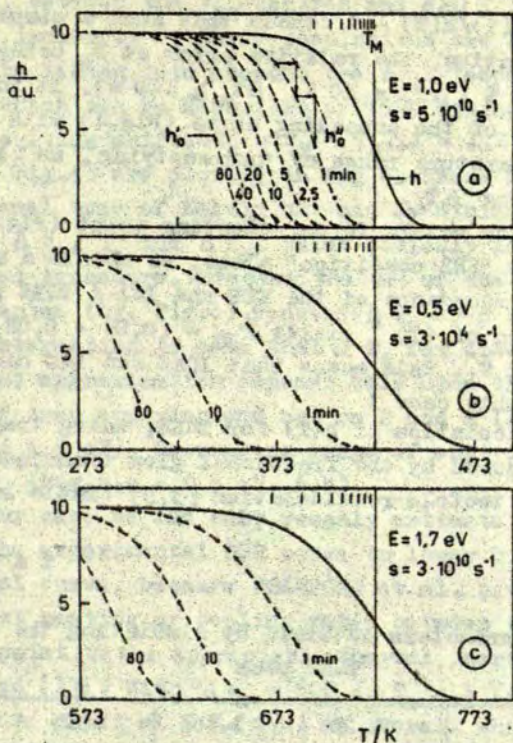


Fig. 5. Concentration of filled traps at the linear in time annealing (—, $\dot{T}_L = 1 \text{ K/s}$) and at the ideal isochronal annealing (---, $\Delta T_a = 10 \text{ K}$, parameter Δt_a) for one type of discrete traps. The exact course of isochronal annealing is shown in a) for $\Delta t_a = 1 \text{ min}$. The vertical marks at the top show the maximum temperatures of glow curves (inflexion points of $h(T)$) for $\dot{T}_L = 0.1$ to 1 K/s in 0.1 K/s steps (from left to right).

with increasing Δt_a , decreasing s at constant maximum temperatures T_M (Fig. 5, a-b) and increasing E at $s = \text{const}$ (Fig. 5, a-c). Therefore this shift cannot be estimated without additional considerations. An evaluation of the rela-

ive error $h_o(T)/h(T) - 1$ shows that such a comparison is only approximative, the relative error at T_M being of the order 1 to 10 % ($\Delta T_a = 10$ K, $\Delta t_a \geq 100$ s). It increases in the course of the annealing curve (Fig.4) with decreasing the temperature range of trap emptying, as well as with increasing ΔT_a .

If we now return to our starting point (Fig.1) and use the first "ERZ condition" alone, we attain a nearly perfect correspondence of the ESR and TSL / TSEE results. An application of (7) * yields $\dot{T}_{IC} = (0.06 - 0.08) \text{ K/s} \approx (1/5 - 1/4) \times \dot{T}_L$. This means that ICAC and IAC cannot be compared in this case !

A recalculation of $h(T)$ for TSEE, using trapping parameters measured by the fractional glow technique [3] and corrected by twofold recalculation [3,9] (Table 1)

Table 1

Trap parameters obtained by simulating the 420 K TSEE peak

E, eV	1.25	1.16	1.25	1.15
$T_M(0.614 \text{ K/s}), \text{K}$	429	443	434	455
s, s^{-1}	2.3×10^{13}	6.6×10^{11}	1.5×10^{13}	2.16×10^{11}
H, a.u.	5600	4500	2000	1440

* Neglected in most papers concerning such ESR / TSL / TSEE comparisons.

results in a shift of $h(T)$ by at least (25-28) K to lower T (Fig.1,b), i.e. the annealing of ESR occurs later than that of TSEE / TSL. Consequently, the correlation given by CRAW-

* Neglected in most papers concerning such ESR / TSL / TSEE comparisons.

FORD et al. between the V_{OH}^- -centres and 420 K TSL / TSEE-maximum is incorrect[¶]. These conclusions are further corroborated by taking into account the real temperature regime in [5,6], which can be described by (5). Taking into account (7) the resulting shifts $\Delta T_{g_i} = T_{M_i} - T_M$, ($i = 1, 2$) between $h_{1,2}$ and h (cf. Fig.4) are plotted in Fig 6. These shifts can attain several tens of Kelvin but can be diminished by increasing Δt_a , T_a and ΔT_a , which obviously is limited by experimental procedure. Moreover the use of the second temperature regime (cf. Fig.4) reduces ΔT_g by a factor of 2. It is interesting to note that ΔT_g for discrete traps in the first approximation depends only upon the temperature range of trap emptying and not on E and s (Fig.6,a, data for 0.5 and 1.8 eV). Decreasing range of emptying also decreases ΔT_g (Fig.6,a - 0.5 eV, 6,b).

In our case we can only roughly estimate the additional shift of the experimental ESR curve to lower T with respect to the ideal curve, because CRAWFORD et al. give no information about heating or cooling rates between the steps, they only point to the appreciable thermal inertia of the samples used [11]. With $\Delta t_a = 600$ s, $T_a = 1$ K/s we get an approximative shift of 8 K, i.e. an overall shift of at least (33-36) K.

In this connection we want to refer to a simultaneous measurement of ESR and TSL for $CaWO_4$ [12,13], in which case the ESR annealing precedes that of the TSL (Fig.7). This is not understood up to now and it would 1) support our conclusions concerning Al_2O_3 , and 1i) make it more difficult to find correlations in complicated glow spectra. Fortunately, this effect does not seem to be the rule, as has been shown by ESR monitoring the annealing of traps and recombination centres in TSL of $BaWO_4$ [14].

[¶] For the same reasons this conclusion must be extended to the correlations in [5] concerning the V^- and V_{OH}^- centers, which anneal at ca. 370 K and 500 K, respectively, and are correlated with the glow peak at 390 and 500 K. Recent data [26] apparently confirming [5] are based on the same misinterpretation as discussed above.

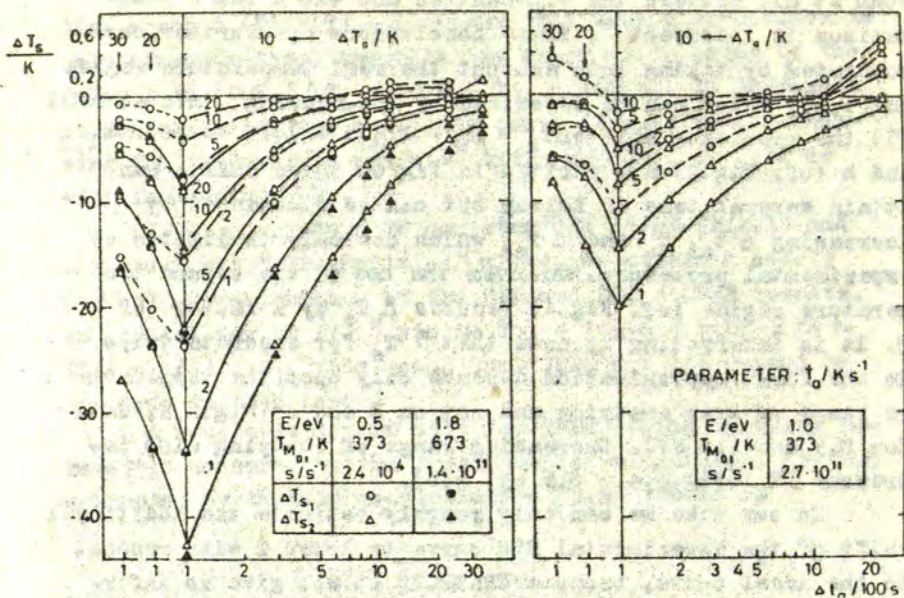


Fig. 6. Shifts $\Delta T_{s_i} = T_{M_i} - T_M$ ($i = 1, 2$) between ICAC's and LAC's for different trap parameters (temperature ranges of trap emptying for the 0.5 and 1.8 eV levels are nearly the same) and temperature regimes according to (7). T_{M_1} is T_{L_1} at $T_L = 0,1$ K/s. The triangles correspond to the second temperature regime.

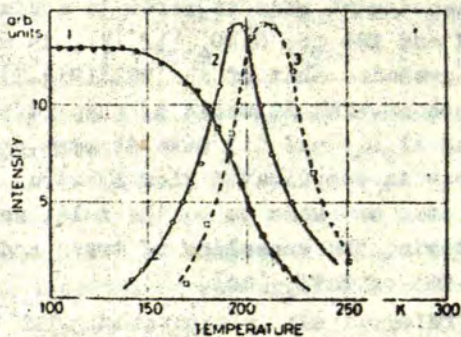


Fig. 7. Simultaneous measurements of ESR and TSL CaWO_4 [12,13] : 1 - corrected ESR intensity (the reasons and procedure of corrections not specified [12]); 2 - negative first derivative of the curve 1; 3 - TSL.

Our conclusions regarding the nature of the 420 K TSL (TSEE) peak are supported by the following results of TSEE experiments.

1. Positions of all peaks are independent of initial occupation not only for an arbitrary thermal treatment history (Fig.2), but for a virgin sample as well (Fig.8).

2. The dosis behaviour is not supralinear [15]. Both of these results should not hold for an Auger mechanism of TSEE [7], as has been explicitly shown in [16] (Fig.9,10) and implicitly in a more sophisticated model [17]. The conclusions drawn in [16] must be specified since a constant Auger recombination coefficient has been assumed which results in a second order process. However, using the non-constant recombination coefficients given in [7] gives, roughly

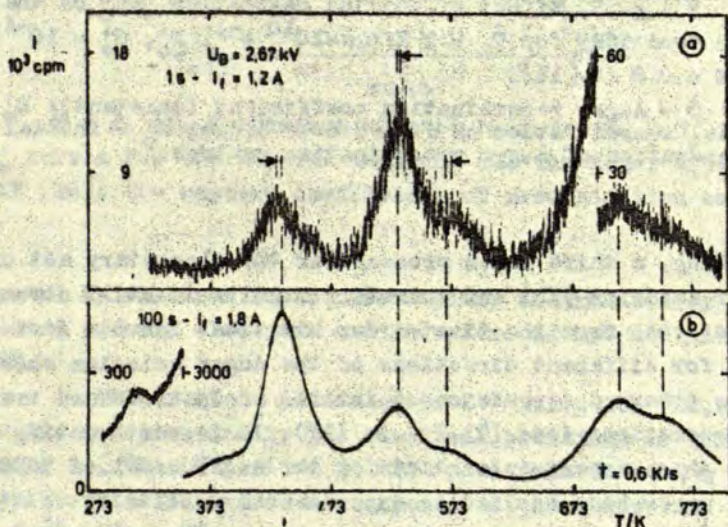


Fig. 8. TSEE of virgin α - Al_2O_3 powder after 2,67 keV electron irradiation with doses of ca. 10^{-15} As(a) to 5×10^{-4} As(b). I_f is the filament current of the electron gun. The small shifts of peaks are due to different relative occupations of neighbouring glow peaks.

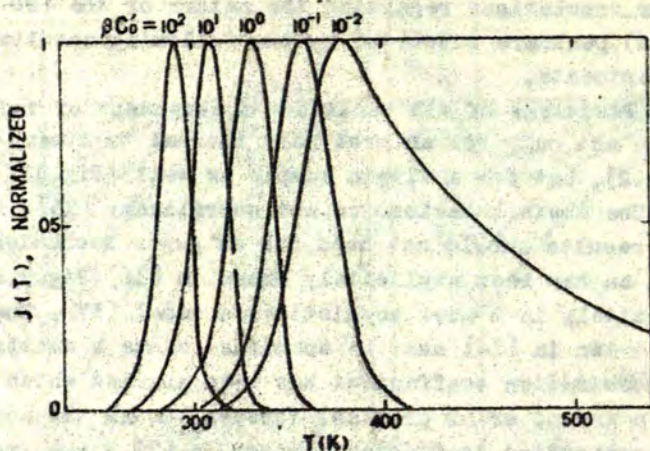


Fig. 9. Effect of initial occupation βC_0^i on the Auger type TSEE for $\dot{T}_L = 1 \text{ K/s}$; $s = 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $N_0^i, C_0^i = 10^{-4}$ and $E = 0.8 \text{ eV}$ [16].

β - Auger recombination coefficient (constant); C_0^i - initial concentration of filled hole traps; N_0^i - initial concentration of Auger recombination centres.

speaking, a third order process for the elementary act of Auger emission [18] and therefore results in still stronger deviations from the first-order kinetics. Results given in [17] for different directions of the Auger emission show quite a marked dependence on initial occupations and trap concentrations (see [11,12] in [17]). It is worth noting that these experimental tests of the Auger model of TSEE have never been applied to experimental results up to this date [19].

3. Excitation of TSEE with electron energies smaller than the band gap energy $E_G \approx 9 \text{ eV}$ results in practically the same peak positions as the higher energy excitation (Fig.11). The fact that the creation energies for electron-hole pairs are of the order $3E_G$ [20] means that the traps are occupied by primary electrons. Hole traps which can be ge-

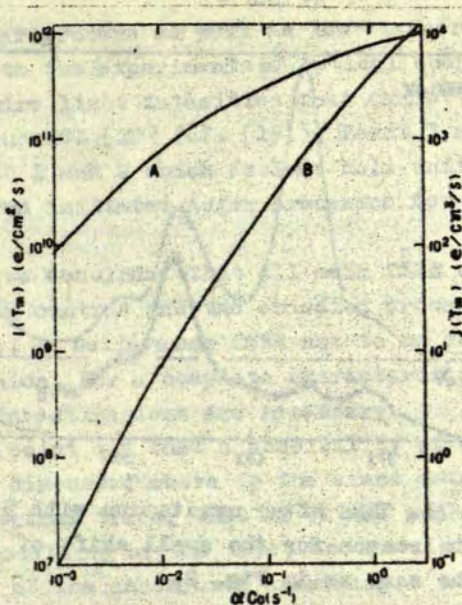


Fig. 10. Comparison of peak heights vs. αC_0 or βC_0 curves for the Maxwell tail (A) and the Auger type (B) TSEE [16]; α - capture coefficient of recombination centres.

generated by electron impact are rapidly neutralized by thermalized primary electrons and therefore do not dominate the TSEE.

4. TSL of Al_2O_3 powder after UV excitation [21,22] results in practically the same peak positions as TSEE (Table 2). The UV excited TSL has a maximum intensity at 5.4 eV excitation which corresponds to the absorption bands of Cr^{3+} [6] or F^+ centres [23]. Therefore the TSL is believed to be due to electron centres.

Thus, the points 3 and 4 exclude any hole initiated processes by the Auger emission or internal photoemission. This agrees with the experimental finding that in Al_2O_3 the overall mobility-lifetime product is much greater for electrons than for holes [24]. The reverse relation would

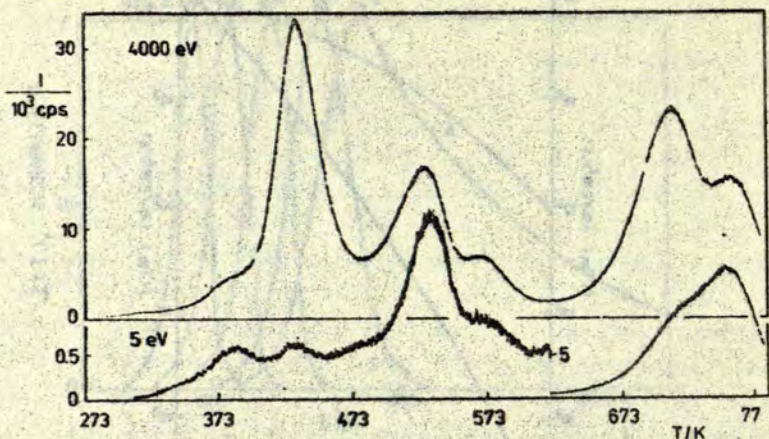


Fig. 11. TSEE after excitation with 5 eV and 4000 eV electrons. The reason for the small shift of the third maximum is the same as in Fig. 8.

Table 2

Peak temperatures of UV excited TSL [21,22] and TSEE after a 0.5 keV electron excitation (M - maximum, ^m low intensity maximum in the rising region of the second maximum).

Author	\dot{T}_L K/s	Selected maximum temperatures/K					
		1.M	2.M	3.M	4.M	5.M	6.M
[21]	3			553 ^{±5}	598 ^{±5}	748 ^{±5}	778 ^{±5}
[22]	3	408	449	553	598	748	
this work	2,58	408 ^m	449	548	594	746	780

favour the Auger process as well as low temperatures [7]. This agrees with the experiments of optical quenching of TSEE [4] which require light intensities that cannot be delivered by a simultaneous TSL [22] (cf. [19]). Point 3 and 4 are consistent with 1 and 2 which exclude hole initiated as well as electron initiated Auger processes for the kinetic reasons.

Finally, we conclude that all main TSEE maxima are due to electron centres and the emission process is not of the Auger type. We believe our TSEE not to be due to internal photoemission. For a complete characterization of the TSEE further investigations are necessary.

Finally, point out that a possibility of avoiding the complications discussed above is the exact determination of phenomenological traps, that is of the process parameters and the modelling of the true, accurately measured temperature regime of the isochronal annealing.

L I T E R A T U R E

1. Thermally Stimulated Relaxation in Solids. Ed. by P. Braunlich, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
2. Chen R., Kirsh Y. Analysis of Thermally Stimulated Processes. Pergamon Press, 1981.
3. Rudlof G., Becherer Jutta, Glaefke H. A Remark on Determining Activation Energies by Fractional Glow Technique (FGT) in Case of Complex Glow Spectra - A Procedure of Improving This Method. - Phys. status solidi, a, 1979, vol. 52, p. K137.
4. Rudlof G. Zur Bestimmung beliebiger verteilter Haftstellenparameter mittels thermostimulierter Exzelektronenemission und fraktionierter Glowtechnik. - Thesis A, Rostock, 1981.
5. 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, p. 669.

6. Turner T.J., Crawford J.H., Jr. V Centers in Single Crystal Al_2O_3 . - Solid State Commun., 1975, vol.17, p.167.

7. Толпыго Е.И., Толпыго К.Б., Шейнман М.К. Оже-механизм электронной эмиссии из полупроводников и диэлектриков. - Изв. АН СССР. Сер.Физ., 1966, т.30, вып.12, с.1901.

8. Rudlof G., Becherer J., Glaefeke H. Behaviour of Fractional Glow Technique with First Order Detrapping Processes, Traps Distributed in Energy or Frequency Factor. - Phys.status solidi, a, 1978, vol.49, p.K121.

9. Rudlof G., Becherer Jutta, Glaefeke H. The Determination of Trap Parameters by Application of Fractional Glow Technique (FGT) to TSEE. 1. Arbitrary Parameter Distributions. - Proc. VI Int.Symp.Exoelectron Emission and Appl., Ahrenschoop, 1979.

10. Balarin M., Ruttke R., Zetzsche A. Zur Auswertung isochroner Ausheilkurven. - Phys.status solidi, 1967, vol.22, p.123.

11. Turner T.J., Crawford J.H., Jr. Nature of the 6,1 eV Band in Neutron-Irradiated Al_2O_3 Single Crystals. - Phys. Rev.B, 1976, vol.13, N 14, p.1735.

12. Born G.K., Grasser R.J., Scharmann A.O. EPR and Thermoluminescence Measurements on $CaWO_4$ Crystals. - Phys. status solidi, 1968, vol.28, p.583.

13. Scharmann A., Grasser R., Böhm M. Thermally Stimulated Processes in Solids. - J.Electrostatics, 1977, vol.3, p.1.

14. Böhm M., Cord B., Hofstaetter A., Scharmann A., Parot P. EPR, Thermoluminescence and Thermally Stimulated Conductivity in $BaWO_4$ Crystals. - J.Luminescence, 1978, vol.17, p.291.

15. Fitting H.-J., Glaefeke H., Wild W. Energie- und Winkelanalyse von Exoelektronen. - Exper.Technik Phys. 1978, Bd.26, H. 3, S.253.

16. Huzimura R., Matsumura K. Calculation of Exoelectron Glow Curves. - Jap.J.Appl.Phys., 1974, vol.13, N 7, p.1079.

17. Kortov V.S., Shifrin V.P. Exoemission Properties of ZrO_2 . - Phys.status solidi, a, 1974, vol.25, p.377.

18. Rudlof G., Glaefeke H. Zum Vergleich von isochronen und zeitlinearen thermischen Ausheilkurven. Konsequenzen für die Korrelation Glow-maximum - Natur der Störstelle und den Mechanismus der TSEE für $\alpha - Al_2O_3$. - Proc.Arbeitsstagung Halbleiteroberfläche. Binz, 1980, Bd.11, S.125.

19. Сорокин В.А., Бичевин В.В., Кязембе Х.Ф. Дырочно-индуцированная экзоелектронная эмиссия. - Изв.АН СССР. Сер.Физ., 1982, т.46, вып.7, с.1407.

20. Hughes R.C. Electronic and Ionic Charge Carriers in Irradiated Single Crystals and Fused Quartz. - Radiation Effects, 1975, vol.26, p.225.

21. Mehta S.K., Sengupta S. Annealing Characteristics and Nature of Traps in Al_2O_3 Thermoluminescent Phosphor. - Phys.Med.Biol., 1977, vol.22, p.863.

22. Mehta S.K., Sengupta S. Photostimulated Thermoluminescence of Al_2O_3 (Si, Ti) and Its Application to Ultraviolet Radiation Dosimetry. - Phys.Med.Biol., 1978, vol.23, p.471.

23. Draeger B.G., Summers G.P. Defects in Unirradiated $\alpha-Al_2O_3$. - Phys.Rev.B, 1979, vol.19, N 2, p.1172.

24. Hughes R.C. Generation, Transport and Trapping of Excess Charge Carriers in Czochralski - Grown Sapphire. - Phys.Rev.B, 1979, vol.19, N 10, p. 318.

Received November 29, 1982.

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
С ПРИМЕСЯМИ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Я.А.Валбис, П.А.Кулис, Л.Н.Райская*, В.А.Сандуленко**,
М.Е.Спрингис, Э.Э.Эроманов

НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

* г. Москва

** ГОИ им. С.И.Вавилова, г. Ленинград

В в е д е н и е

Электронные неравновесные процессы в изоляторах в принципе не отличаются от соответствующих процессов в широкощелевых полупроводниках. В этом аспекте гетерозарядные примесные ионы, по электронной структуре близкие к ионам основы, могут рассматриваться как донорные или акцепторные примеси. В катионных узлах кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, например, примесные ионы Si^{4+} , Ti^{4+} и Zr^{4+} должны образовывать "донорные" локальные состояния в запрещенной зоне вблизи зоны проводимости. Обладая избыточным положительным зарядом по отношению к решетке, эти центры могут эффективно захватывать электроны из зоны проводимости и превращаться в Si^{3+} , Ti^{3+} , Zr^{3+} -центры.

Представляется принципиально важным выяснить вопрос о том, как этот процесс осуществляется: может ли освобождающаяся энергия выделиться в виде фотона или же возможен многофононный переход в основное состояние. Ионы Si^{4+} , Ti^{4+} и Zr^{4+} имеют одинаковую внешнюю электронную оболочку np^6 , такую же, как ион Al^{3+} . Однако образующиеся в результате захвата электрона трехзарядные ионы существенно отличаются: Si^{3+} имеет электрон в S -состоянии, а Ti^{3+} и Zr^{3+} - в d -состоянии. Хотя известно, что электронные процессы в кри-

таллах с Si исследовались, непосредственных данных о Si^{3+} -центрах пока нет. Ti^{3+} -центр при внутрицентровом возбуждении подробно рассмотрен в работе [2], имеется указание на то, что красная люминесценция этого центра наблюдается в процессе радиолюминесценции [3]. В ряде работ (напр., в [4-6]) описана голубая люминесценция кристаллов, содержащих Ti; природа этой люминесценции пока окончательно не установлена, но наиболее вероятно, что соответствующие центры содержат собственные дефекты, образующиеся при легировании кристаллов гетерозарядной примесью [5].

Не менее важным и интересным представляется выяснение вопроса о том, как реализуется рекомбинация дырок с соответствующими "нейтральными донорами" $Si^{3+}, Ti^{3+}, Zr^{3+}$.

Рассматривая возможные механизмы рекомбинации, нельзя исключить процесс, в результате которого образуется экситон при "нейтральном доноре" $Si^{3+}, Ti^{3+}, Zr^{3+}$. В рекомбинационном процессе он может создаваться путем последовательного захвата электрона и дырки трехзарядным ионом или при локализации экситона на таком ионе. Первый путь предполагает существование (хотя бы кратковременное) двухзарядных ионов. Ионы Ti^{2+} исследованы в кристаллах ортоалюмината иттрия ([7], с.113-151), об их существовании и свойствах в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$ данные нам не известны. Весьма близкие по свойствам ионы V^{2+} в $\alpha-Al_2O_3$ стабильны до 800 К [8]. О ионах Si^{2+} и Zr^{2+} в $\alpha-Al_2O_3$ в литературе данных не выявлено.

Следует отметить, однако, что экситон, связанный с нейтральным "донором" как система, содержащая три легкие частицы, может аннигилировать не только излучательным путем, но и путем Оже-рекомбинации, передавая выделяющуюся энергию одному из двух электронов [9].

Задачей проведенной работы являлось комплексное исследование люминесценции кристаллов $\alpha-Al_2O_3$ с примесями элементов IV группы, чтобы определить роль "донорных" примесей в качестве центров захвата и рекомбинации носителей заряда.

Объекты и методика исследований

Легированные кристаллы α - Al_2O_3 были получены методом Вернейля и методом вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) в молибденовых трубках (см. табл.). Для уменьшения

Т а б л и ц а

Исследованные авторами образцы

Кристалл с основной примесью	Метод выращивания	Предварительная термообработка	Компенсирующая примесь
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si}$ 0,02% (№1)	ВНК	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si}$ 0,02% (№2)	ВНК	-	N 0,02%
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si}$ 0,02% (№3)	ВНК	восстановительная	-
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ 0,01%	ВНК	восстановительная	-
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ 0,01%	ВНК	окислительная	-
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}$ 0,1%	Вернейля	окислительная	Co 0,1%
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}$ 0,1%	Вернейля	восстановительная	-

концентрации собственных дефектов, образующихся при введении четырехзарядных примесных ионов, часть кристаллов дополнительно легировалась компенсирующими заряд примесями, такими как N и Co. Чтобы выяснить участие различных зарядовых состояний примеси в излучательной рекомбинации, кристаллы подвергались термохимической обработке в сильно восстановительных условиях при 2220 K или в кислороде при 1770 K. Исследуемые образцы имели размеры $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$, при этом для измерений поляризации излучения мы использовали образцы с осью C_2 параллельно большей плоскости образца.

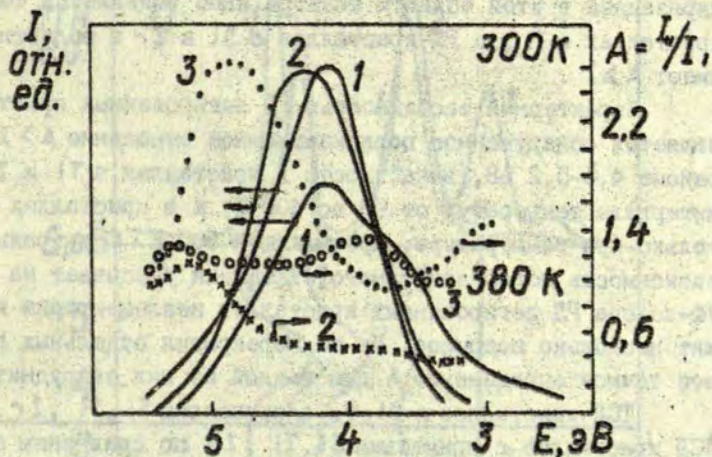
Спектры рентген-люминесценции (РЛ) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) измерял на установке и по методике, описанной в [11]. Поляризационное соотношение A , т.е. отношение интенсивностей излучения с электрическим

вектором соответственно параллельно и перпендикулярно оси C_3 мы измеряли и анализировали по методике, изложенной в [12].

Результаты исследований

Люминесцентные характеристики кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесями элементов IV группы имеют много общего. Рассмотрим подробнее особенности РЛ и ТСЛ кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесями Si , Ti , Zr .

РЛ кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесями Si , Ti , Zr . В спектре РЛ всех исследованных кристаллов с примесями Si , Ti , Zr наблюдается широкая УФ-полоса с максимумом в районе 4,2-4,3 эВ (рис.1). В кристаллах с Zr полоса явно неэлемен-



Р и с. 1. Рентгенолюминесценция (непрерывные кривые) и поляризационное соотношение (пункт.кр) при 300 К кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с активаторами.

Кривые (непрерывные и пунктирные) 1 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Si (№ 1); 2 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Ti с восстановительной термообработкой; 3 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Zr с восстановительной термообработкой.

тарная и интенсивность люминесценции при 3,5 эВ еще сравнима по величине с интенсивностью в районе 4,3 эВ. Следует отметить, что полоса РЛ в районе 4,2 эВ обнаружена как в легированных, так и в нелегированных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, но в нелегированных и в специально не обработанных кристаллах по сравнению с легированными кристаллами интенсивность этой полосы почти на порядок меньше.

Интенсивность, положение максимума и форма полосы РЛ кристаллов с Si и Zr практически не меняются в интервале температур от 100 до 400 К, а максимум РЛ кристаллов с Ti с повышением температуры сдвигается в сторону меньших энергий.

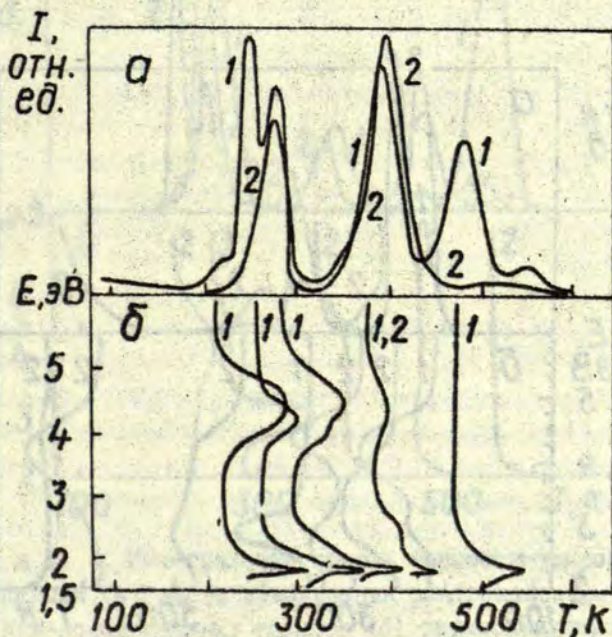
Исследование поляризации РЛ показывает, что характерная для нелегированных кристаллов полоса при 4,2 эВ имеет поляризационное отношение $A \approx 0,6$. Полоса с аналогичной поляризацией в этой области спектра явно выделяется только в кристаллах с Ti, а РЛ кристаллов с Si и Zr в области 4,2 эВ имеет $A \geq 1$.

Характерной особенностью РЛ легированных кристаллов является обнаруженное поляризационное отношение $A > 1$ в районе 4,6-5,2 эВ, в частности в кристаллах с Ti и Zr в интервале температур от 90 до 400 К, а в кристаллах с Si - только при температуре, превышающей 300 К. Спектральная зависимость поляризационного отношения указывает на то, что УФ-полоса РЛ легированных кристаллов неэлементарна и содержит несколько подполос. Из-за перекрытия отдельных подполос точное определение A для каждой из них затруднительно.

ТСЛ кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с примесями Si, Ti, Zr. Кривые ТСЛ кристаллов с примесями Si, Ti, Zr по сравнению с кривыми ТСЛ специально не легированных кристаллов в исследуемом интервале температур от 150 до 650 К отличаются в основном относительной интенсивностью максимумов. Однако такое сопоставление с нелегированными кристаллами затрудняется фактом, что в нелегированных кристаллах различного происхождения наблюдаются отличающиеся по относительной интенсивности максимумы ТСЛ. Картина ТСЛ нелегированных кристаллов в основном следующая. Доминирующая интенсивность ТСЛ наблю-

дается при 200–300 К; в этом интервале температур обнаружены основные максимумы около 220 и 260 К и небольшой максимум при 270 К [11, 13]. После предварительной восстановительной термообработки нелегированных кристаллов доминирующим становится максимум около 260 К, связанный с освобождением электронов, а после окислительной термообработки – максимум около 220 К, связанный с освобождением дырок [13]. Остальные максимумы ТСЛ около 300, 350–370, 390–420 и 480–550 К, обнаруженные в нелегированных кристаллах, в большинстве случаев имеют на порядок меньшую интенсивность нежели максимумы в интервале 200–300 К [11, 13].

В легированных кристаллах картина ТСЛ усложняется. В кристаллах с Ti (рис. 2, а) максимум ТСЛ около 220 К незна-

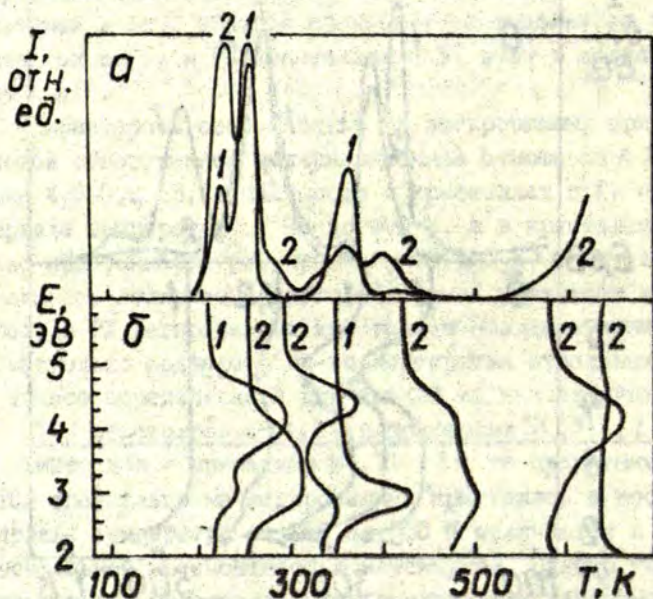


Р и с. 2. Нормированные интегральные кривые (а) и нормированные спектры (б) термостимулированной люминесценции кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$.

Кривые 1 – после восстановительной термообработки; 2 – после окислительной термообработки.

чительный. После восстановительной термообработки кристаллов с Ti доминирующим становится максимум ТСЛ при 250 К и отчетливо выделяется максимум при 280 К, который после окислительной термообработки кристаллов с Ti по интенсивности на порядок превышает другие максимумы ТСЛ в интервале 200-300 К. Почти одинаковый по интенсивности с максимумами ТСЛ при 250 и 280 К максимум ТСЛ в районе 390-400 К. Его интенсивность слабо зависит от условий предварительной термообработки, а то же время максимумы ТСЛ при 485-545 К более интенсивны после восстановительной термообработки кристаллов с Ti, нежели после окислительной термообработки.

В кристаллах с Zr (рис. 3, а) доминирующей независимо от термообработки становится ТСЛ при 200-300 К, когда выделяется максимум при 260 К и сдвинутый по сравнению с не-

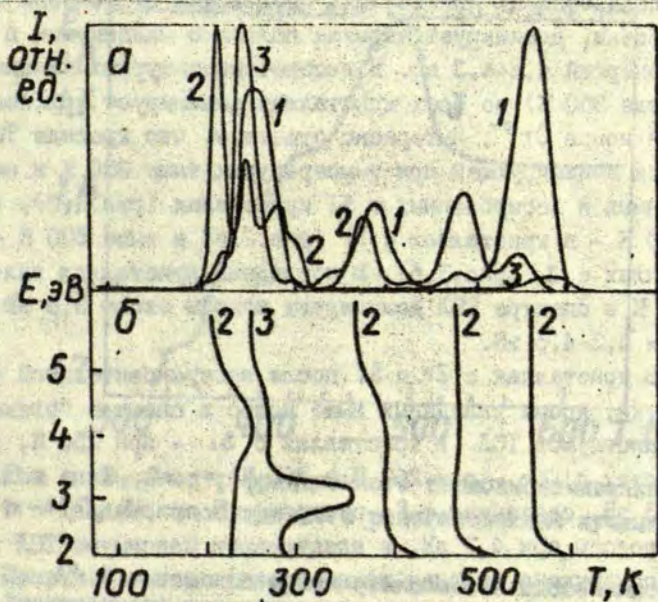


Р и с. 3. Нормированные интегральные кривые (а) и нормированные спектры (б) термостимулированной люминесценции кр.сталлов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$.

Кривые 1 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$ с восстановительной термообработкой; 2 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$, Со с окислительной термообработкой.

легированными кристаллами максимум при 230 К. Зависимость интенсивности этих максимумов ТСЛ от условий предварительной термообработки такая же, как и в случае нелегированных кристаллов. Кроме того, после окислительной термообработки кристаллов с Zr обнаружены незначительные "плечики" при 280 и 330 К и максимумы ТСЛ при 365, 400 К и выше 600 К. После восстановительной термообработки кристаллов с Zr, кроме максимумов при 230 и 260 К, обнаружен максимум при 365 К и в районе 400-420 К; этот максимум по интенсивности на порядок слабее.

В кристаллах с Si (рис.4,а) после восстановительной



Р и с. 4. Интегральные кривые термостимулированной люминесценции (а) после возбуждения рентгеновскими лучами при 80 К и нормированный спектры (б) термостимулированной люминесценции кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Si}$.

Кривые на рис.4,а: 1 - кристалл № 1 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Si}$);
 2 - кристалл № 2 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Si}$ с дополнительной примесью N);
 3 - кристалл № 3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Si}$ с восстановительной термообработкой).

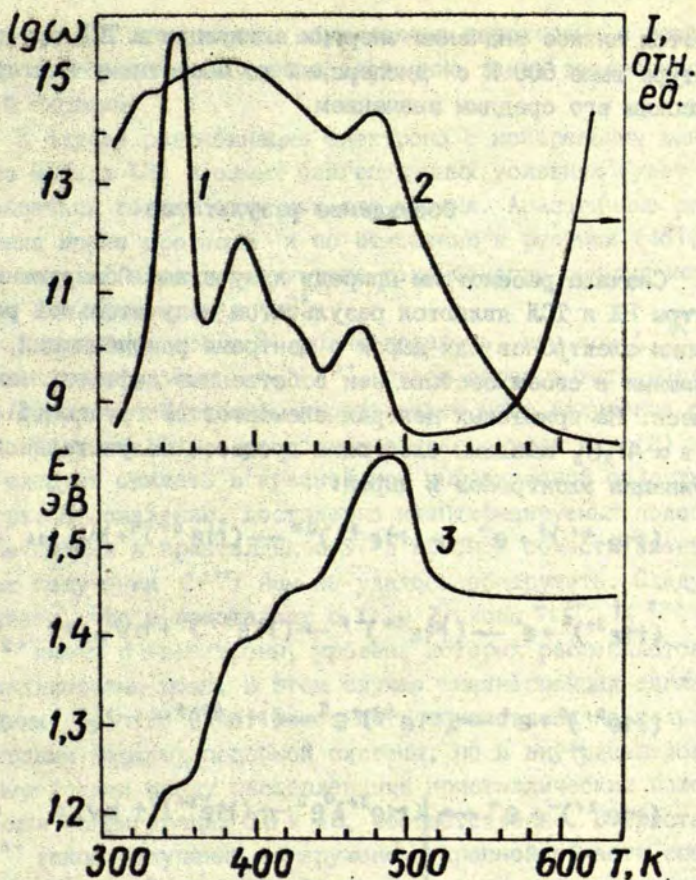
Кривые на рис.4,б: 2 - кристалл № 2; 3 - кристалл № 3.

термообработки в ТСЛ доминирует немного сдвинутый по сравнению с нелегированными кристаллами максимум при 250 К. В кристаллах с Si и с компенсирующей примесью N обнаружены сдвинутые по сравнению с нелегированными кристаллами максимумы ТСЛ при 285 и 375 К и аналогичные по сравнению с кристаллами с Ti максимумы при 485 К и около 545 К. В кристаллах с Si более четко выделяется максимум ТСЛ около 300 К.

Спектры ТСЛ кристаллов с примесями Ti, Zr, Si (см. рис. 2,б; 3,б; 4,б, соответственно) схожи друг с другом и мало отличаются от спектров ТСЛ нелегированных кристаллов. В низкотемпературных максимумах ТСЛ около 230 и 280 К во всех исследованных кристаллах, независимо от условий термообработки, доминирует широкая полоса с максимумом в области энергий 4,2-4,3 эВ. В высокотемпературных максимумах ТСЛ (выше 350 К) во всех кристаллах доминирует красное излучение ионов Ce^{3+} . Интересно отметить, что красная ТСЛ является доминирующей при температурах выше 350 К в нелегированных и легированных с Si кристаллах (рис. 4,б), выше 450-500 К - в кристаллах с Ti (рис. 2,б) и выше 600 К - в кристаллах с Zr (рис. 3,б). В последних кристаллах вплоть до 600 К в спектре ТСЛ доминируют полосы около 3,8 эВ и в области 4,3-4,6 эВ.

В кристаллах с Zr и Si после восстановительной термообработки, кроме указанных выше полос в спектре "электронных" максимумов ТСЛ (в кристаллах с Si - при 250 К, в кристаллах с Zr - при 260 К и 365 К), обнаружена полоса около 3 эВ, связанная с F-центрами. В кристаллах с Ti, кроме полосы при 4,3 эВ, в электронном максимуме ТСЛ при 250 К обнаружена красная люминесценция ионов Ti^{3+} , а в районе 300-400 К - полоса люминесценции около 2,2 эВ. В кристаллах с Zr, прошедших окислительную термообработку, в спектре ТСЛ при 260, 365 К и около 400 К доминирует широкая полоса в районе 3-4 эВ.

Методом фракционного термовысвечивания (ФТВ) был измерен энергетический спектр локальных состояний кристалла с Zr и Ca (рис. 5). Характерной особенностью этого спектра



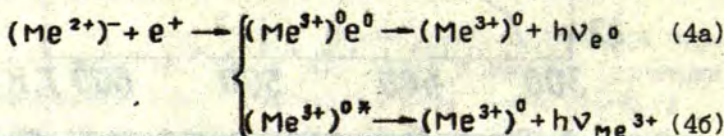
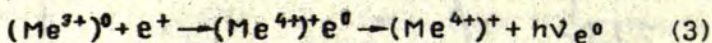
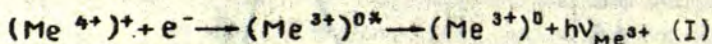
Р и с. 5. Спектр фракционного термовысвечивания кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$, возбужденного рентгеновскими лучами при 300 К.

Кривая 1 - температурная зависимость высвеченной в цикле фракционного термовысвечивания частичной светосумы; 2 - температурная зависимость частотного фактора; 3 - температурная зависимость средней энергии активации.

является низкое значение энергии активации в ТСЛ при температуре выше 600 К с дисперсией по частотному фактору и невысоким его средним значением.

Обсуждение результатов

Сначала рассмотрим природу излучения. Обнаруженные спектры РЛ и ТСЛ являются результатом излучательной рекомбинации электронов или дырок с центрами рекомбинации, содержащими в своем составе как собственные дефекты, так и примеси. На примесных центрах элементов IV группы (Si, Ti, Zr) в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ мыслимы следующие процессы излучательной рекомбинации электронов и дырок:



Интересно отметить, что рекомбинацию дырок с примесями Me^{3+} и Me^{2+} , т.е. реакции (3) и (4a) можно рассматривать в двух аспектах: во-первых, рекомбинацию можно трактовать как переход, связанный с переносом заряда; во-вторых, результат этой рекомбинации можно трактовать как экситон, связанный с примесью. Рассмотрим ожидаемые характеристики люминесценции, связанные с вышеупомянутыми реакциями. В ходе реакции (1) электрон, рекомбинирующий с донором Me^{4+} , будет связан с последним силами кулоновского взаимодействия, и следовательно, будет образовывать водородоподобные состояния. Лю-

люминесценция в этом случае обусловлена переходами с возбужденных состояний на основное состояние такой водородоподобной системы.

В случае рекомбинации электрона с нейтральным донором по модели (2) в самых благоприятных условиях будет образовываться только один или два уровня. Аналогичные рассуждения можно провести и по отношению к реакции (46), когда выделяющаяся в результате рекомбинации энергия используется для возбуждения Me^{3+} .

Для кристаллов с Si можно полагать, что ион Si^{4+} , изoeлектронный иону Al^{3+} , будет образовывать неглубокое донорное состояние, в результате чего излучение согласно реакции (1), а тем более согласно реакциям (2) и (46) следует ожидать в красной или инфракрасной области спектра. К сожалению, достоверно идентифицируемых полос люминесценции в кристаллах с Si в красной области спектра (кроме излучения Cr^{3+}) нам не удалось обнаружить. Следует учитывать, что в кристаллах с Ti и Zr ионы Ti^{3+} , Ti^{2+} , Zr^{3+} и Zr^{2+} имеют d-электроны, уровень которых расщепляется в кристаллическом поле. В этом случае люминесценция согласно реакциям (1), (2) и (46) может быть обусловлена не только переходами водородоподобной системы, но и внутрицентровыми d-d-переходами между расщепленными кристаллическим полем уровнями конфигураций 3d и 4d, соответственно. В кристаллах с Ti^{3+} такое излучение обнаружено в красной области спектра (с максимумом около 1,72 эВ) при оптическом внутрицентровом возбуждении [2]. Обнаружение в наших экспериментах излучения Ti^{3+} в спектре "электронных" максимумов ТСД кристаллов с Ti (см. рис. 2, б) свидетельствует об участии d-d-переходов в Ti^{3+} в ходе реакции (1).

Учитывая аналогию в спектроскопическом аспекте между Ti^{3+} и Cu^{3+} ; Ti^{2+} и Cu^{2+} и тот факт, что в $\alpha-Al_2O_3$ расщепление уровней d-конфигурации для Cu^{3+} больше, чем для Cu^{2+} [18], люминесценцию ионов Ti^{2+} , связанную с d-d-переходами, следует ожидать в красной или инфракрасной области спектра. В проведенных нами экспериментах не удалось в красной области спектра увидеть другого излучения, кроме излучения Ti^{3+} и Cr^{3+} .

Далее можно предполагать, что величина расщепления уровней конфигурации $4d$ для Zr больше величины расщепления уровней конфигурации $3d$ для Ti , так как величина расщепления для изоэлектронных ионов Y^{2+} и Sc^{2+} в $SrCl_2$ отличается в 2,5 раза [17]. Следовательно, внутрицентровое излучение Zr по реакциям (1), (2) и (4б) можно ожидать не только в красной, но и в УФ- или в видимой области спектра. Довольно сильные полосы при 3-4 эВ в спектре РЛ кристаллов с Zr по сравнению с другими кристаллами (см. рис. 1) и появление этих полос в спектре "электронных" максимумов ТСЛ при 260 и 365 К (рис. 3, б) могут быть связаны с $\sigma-d$ -переходами.

Отметим, что интерпретацию результатов в случае с Zr следует провести с осторожностью, так как из-за меньших значений потенциалов ионизации Zr по сравнению с Ti донорные уровни Zr вряд ли могут оказаться глубже донорных уровней Ti . Из-за большего расщепления $4d$ -уровня в таком случае следует считаться с возможностью, что верхний расщепленный уровень может перекрываться с состояниями зоны проводимости. Тогда в случае с Zr^{4+} могут образоваться водородоподобные уровни и излучение может быть обусловлено переходами с нижайшего из них ($2p$) на основное (нижнее расщепленное d -состояние) состояние.

Рассматривая рекомбинацию дырок с соответствующими донорами Me^{3+} и Me^{2+} согласно реакциям (3) и (4а), мы имеем дело с переходами, обратными переходам с переносом заряда (см., напр., [15]). Анализ энергетических уровней молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса, содержащего центральный d -ион металла и шесть лигандов, показывает [15], что такое излучение, вероятнее всего, может осуществляться при переносе заряда с состояния t_{2g} , локализованного в основном на ионе металла, на состояние t_{2u} , локализованное в основном на лигандах. В случае S -иона металла вместо состояния t_{2g} образуется состояние типа σ .

Понижение локальной симметрии от O_h к C_3 , которое имеет место в $\alpha-Al_2O_3$ для катионных узлов, приводит к рас-

щеплению уровней $t_{2g} \rightarrow e + a$, $t_{2u} \rightarrow e + a$, причем энергетически наимизшим состоянием при расщеплении t_{2u} становится состояние a [16]. Таким образом, переход $A \rightarrow A$ как в случае d -ионов, так и в случае S -ионов может обуславливать излучение с поляризацией $A > I$ (преобладает $E \parallel C_3$) в результате реакций (3) и (4а).

Энергию таких переходов в грубом приближении можно оценить из следующих соображений. Известно, что в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ переносом заряда (электрона) на Ti^{4+} обусловлена полоса поглощения при 5,4 эВ [5], а переносом заряда на Ti^{3+} - полоса поглощения при 6,9 эВ [15]. Учитывая, что стоков сдвиг для локальных центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в большинстве случаев составляет самое большое 2,0-2,5 эВ, появление люминесценции согласно реакциям (3) и (4а) в случае с Ti можно ожидать в ближней УФ-области спектра. Можно полагать, что из-за большего расщепления $4d$ -уровня по сравнению с $3d$ -уровнем состояние t_{2g} $4d$ -ионов (Zr) будет ниже состояния t_{2g} $3d$ -ионов (Ti); состояние a S -ионов (Si) не расщепляется, и поэтому глубина донорного уровня дополнительно не увеличивается. Если принять, что стоков сдвиг для всех ионов Si , Ti , Zr одинаков, то из вышеизложенного следует, что для энергий излучательных переходов в результате рекомбинации дырок с примесями Me^{3+} и Me^{2+} можно прогнозировать следующее неравенство $E_{Si} > E_{Ti} > E_{Zr}$.

Экспериментальные данные показывают, что в спектре РЛ и в спектрах "дырочных" максимумов ТСЛ всех трех исследованных систем доминирующей является УФ-полоса в области 4-5 эВ. Особый интерес представляет ее высокоэнергетическая часть (4,5-5,5 эВ) с явно выраженной поляризацией $A > I$, причем из спектральной зависимости A видно (рис.1), что для энергий, при которых наблюдаются наибольшие значения поляризации, выполняется неравенство $E_{Si} > E_{Ti} > E_{Zr}$. Интересно отметить, что наибольшая поляризация в спектре РЛ кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с Ti наблюдается в области спектра (5 эВ), в которой авторы работы [4] обнаружили появление небольшого "плеча" в высокоэнергетической стороне УФ-полосы РЛ после введения Ti в кристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Низкоэнергетическая часть УФ-полосы, судя по спектральной зависимости поляризации, содержит несколько подполос, относительная интенсивность которых различна в разных кристаллах. Например, полоса с максимумом при 4,2 эВ ($A \approx 0,6$), обнаруженная в легированных кристаллах, отчетливо выделяется в кристаллах с Ti, а в кристаллах с Si и Zr она не является доминирующей. Появление этой полосы в спектре РЛ и в спектрах "дырочных" максимумов ТСЛ во всех кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет предположить, что эта полоса обусловлена рекомбинацией дырок с центрами, содержащими в своем составе собственные дефекты решетки.

Влияние примесей элементов IV группы на ТСЛ кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Из общих соображений следует, что рассматриваемые примеси должны давать два типа новых локальных состояний в запрещенной зоне: 1) донорные состояния сравнительно недалеко от зоны проводимости, обусловленные примесными ионами в катионных узлах и 2) состояния, обусловленные различными центрами, содержащими катионные вакансии, которые образуются для компенсации заряда. В эту группу центров могут входить как отдельные катионные вакансии, так и катионные вакансии в комплексе с примесным ионом или/и с другими собственными дефектами.

Непосредственных данных о глубине донорного уровня Ti^{3+} в литературе, насколько нам известно, нет, однако косвенные оценки показывают, что термическая глубина должна быть по крайней мере 2 эВ. В пользу этого говорят следующие доводы: 1) при возбуждении красной люминесценции Ti^{3+} квантами с энергией 2,5 эВ никаких эффектов ионизации не наблюдается; 2) соседний с Ti в Периодической системе элемент V образует стабильный центр V^{3+} вплоть до 800 К, более того - глубина уровня V^{2+} оценивается > 4 эВ [8]. Следовательно, нет основания в исследованной нами температурной области ($T < 600$ К) ожидать максимума ТСЛ, обусловленного освобождением

нием электронов с Ti^{3+} -центров. С учетом того, что Ti^{2+} -центры должны быть менее стабильны V^{2+} -центров, не исключено, что электроны с этих центров освобождаются при температуре 480 К, при которой наблюдается максимум ТСЛ в кристаллах, отожженных в вакууме. На уровне рабочей гипотезы в кристаллах с Zr аналогичный максимум при 365 К можно связывать с разрушением Zr^{2+} -центров.

Другой характерный максимум ТСЛ кристаллов с Zr наблюдается при температурах выше 600 К и может быть обусловлен опустошением Zr^{3+} -ловушек. Процесс релаксации этих ловушек характеризуется относительно небольшой энергией активации ($E = 1,47$ эВ) и частотным фактором ($\omega = 10^8$ с $^{-1}$). Частотный фактор релаксационного процесса Zr-ловушек на 6-7 порядков ниже частотного фактора релаксационного процесса других ловушек. Это, так же как наличие дисперсии процесса по частотным факторам указывает на возможность прыжкового механизма миграции носителей заряда по активаторным ловушкам [19]. Учитывая сравнительно невысокую концентрацию активатора в образцах, прыжковая миграция носителей заряда по активаторным ловушкам возможна при неравном встраивании активатора в кристаллическую решетку.

В кристаллах с кремнием уже ранее [14] был обнаружен новый максимум ТСЛ при 300 К, который по спектрам излучения можно отнести к "электронным" максимумам. Отсутствие эффектов расщепления электронного состояния в доноре Si^{3+} , полная изoeлектронность ионов Al^{3+} и Si^{4+} позволяет прогнозировать значительно более мелкий донорный уровень в случае с Si^{3+} по сравнению с Ti^{3+} , однако в настоящее время сделать достаточно обоснованное сопоставление электронных пиков с определенными центрами в кристаллах с Si представляется преждевременным.

Во всех кристаллах в более или менее выраженном виде проявляются максимумы ТСЛ в районе 100 и 550 К, связанные с освобождением дырок от катионных вакансий [13], которые являются компенсаторами избыточного положительного заряда примеси. Имеется возможность захвата второй дырки такой

вакансией; она связана значительно слабее и может дать при освобождении максимум в районе 280 К. Из относительной интенсивности "дырочных" максимумов ТСЛ видно, что катионные вакансии являются основными компенсаторами избыточного положительного заряда Ti^{4+} и Si^{4+} , а компенсация избыточного заряда Zr^{4+} вероятнее всего осуществляется компенсирующей примесью Са.

Небольшие смещения соответствующих максимумов ТСЛ легированных кристаллов по сравнению с нелегированными, возможно, указывают на возмущающее действие примеси, если она находится в непосредственной близости компенсирующего дефекта.

З а к л ю ч е н и е

В кристаллах $\alpha-Al_2O_3$ с примесями Si, Ti, Zr при рентгеновском возбуждении доминирует широкая полоса люминесценции в области спектра 4-5 эВ. Ее высокоэнергетическая часть с поляризационным отношением $A > I$ может быть обусловлена переходами, обратными переходам с переносом заряда в результате рекомбинации дырок с примесями Me^{3+} и/или Me^{2+} в регулярных узлах решетки.

Полоса люминесценции с максимумом при 4,2 эВ и с $A \approx \approx 0,6$ обусловлена центрами, включающими собственные дефекты решетки.

Красная люминесценция ионов Ti^{3+} , обусловленная внутривалентными d-d-переходами, может осуществляться в результате рекомбинации электронов с ионами Ti^{4+} .

Компенсация избыточного положительного заряда Ti^{4+} и Si^{4+} осуществляется в основном собственными дефектами - катионными вакансиями; компенсация же Zr^{4+} осуществляется в основном дополнительной примесью Са. Следует отметить, что работ, направленных на выяснение механизмов люминесценции в кристаллах с "донорными" и "акцепторными" примесями в $\alpha-Al_2O_3$, пока крайне мало. Необходимы исследования с привлечением комплекса люминесцентных, абсорбционных, радио-

спектроскопических и других методов, лишь тогда будет однозначно установить все детали процессов излучательной рекомбинации в этом интересном и важном для квантовой электроники материале.

ЛИТ Е Р А Т У Р А

1. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Т.2. М., 1978. 357 с.
2. Gächter B.F., Koningstein J.A. Zero Phonon Transitions and Interacting Jahn-Teller Phonon Energies from the Fluorescence Spectrum of α -Al₂O₃:Ti³⁺. - J.Chem.Phys., 1974, vol.60, p.2003-2006.
3. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Хаимов-Мальков В.Я., Молев Г.В. Спектры и кинетика радиолюминесценции легированных кристаллов корунда. - Ж.прикл.спектроскопии, 1979, т.31, с.74-79.
4. Вишневский В.Н., Гнып Р.Г., Пидэрайло М.С., Толчинска Р.М. Рентгено- та термолуминесценция чистых та домишковых монокристалли в корунду. - Укр.физ.ж., 1966, № 11, с.991-997.
5. Москвин Н.А., Сандуленко В.А., Сидорова Э.А. Центры окраски и люминесценция в кристаллах корунда с титаном. - Ж.прикл.спектроскопии, 1980, т.32, с.1017-1022.
6. Kvapil J., Vitman Z., Ferner B., Kvapil Jos., Manek B., Adametz O., Kubelka J. Influence of Dopants and Preparation Method on the Thermoluminescence Properties of Corundum Crystals. - Krist.und Techn., 1980, B.15, N 7, S.859-864.
7. Вахидов Ш.А., Ибрагимова Э.М., Каипов Б., Тавшунский Г.А., Осупов А.А. Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах. Ташкент, 1977. 152 с.
8. Delbecq C.J., Marshall S.A., Yuster P.H. Optical and Thermal Stimulation of Reaction in α -Al₂O₃ Containing V³⁺, V⁴⁺, Co³⁺, and Co²⁺. - Phys.status solidi, 1980, vol.99, p.377-386.
9. Landsberg P.T. Non-Radiative Transitions in Semiconductors. - Phys.status solidi, 1970, vol.41, p.457-488.

10. Абрамов В.Н., Карин М.Г., Кузнецов А.И., Сидорин К.К. Электронная энергетическая структура и оптические свойства Al_2O_3 . - Физ.твёрдого тела, 1979, т.21, вып.1, с.80-86.
11. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Valbis J.A. Recombination Luminescence in Single Crystal Al_2O_3 . - Phys. status solidi, 1979, vol.53, p.113-119
12. Спрингис М.Е. Применение метода поляризационных отношений для исследования точечных дефектов в кристалле $\alpha-Al_2O_3$. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1980, № 4, с.38-46.
13. Kulis P.A., Springis M.J., Valbis J.A. On the Mechanism of the Recombination Luminescence of $\alpha-Al_2O_3$ Crystals with Non-Stoichiometric Excess of Aluminium. - Phys. status solidi, 1980, vol.58, p.225-229.
14. 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.
15. Tippins H.H. Charge-Transfer Spectra of Transition-Metal Ions in Corundum. - Phys.Rev.B, 1970, vol.1, p.126-135.
16. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.1., М., 1972, с.416-440.
17. Genlhoff W., Ulrici W. Transition Metal Ions in Crystals with the Fluorite Structure. - Phys.status solidi,b, 1980, vol.102, p.11-59.
18. Blumberg W.E., Eisinger J., Geshwind S. Cu^{3+} Ion in Corundum. - Phys.Rev., 1963, vol.130, p.900-905.
19. Бессонова Т.С., Кулис П.А., Пуранс Д.Я., Тале И.А. Механизм термоактивационных электронных процессов в рубине. - В кн.: Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов. Рига, 1981, с.83-98.

Статья поступила 14 октября 1982 года.

ЦЕНТРЫ F -ТИПА В ТЕРМОХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ
ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТАХВ.Е.Гравер, И.Я.Круминьш
ИИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Исключительная механическая, химическая, термическая и радиационная стойкость выдвинула кристаллы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) на одно из первых мест среди известных лазерных матриц. Однако с самого начала применения ИАГ в качестве лазерного материала было обнаружено некоторое ухудшение параметров лазера из-за окрашивания кристалла ИАГ под действием света накачки [1,2]. Более подробное изучение процессов окрашивания под действием разного рода ионизирующих излучений привело к заключению о том, что окрашивание обусловлено в основном процессами перезарядки уже имеющихся в кристалле примесных центров и ростовых дефектов, поскольку для создания новых дефектов решетки необходимо высокоэнергетическое корпускулярное (напр., нейтронное) облучение [3]. Введением дополнительных центров захвата носителей заряда, например, таких как Li, удалось повлиять на процессы перезарядки и подавить окрашивание кристаллов ИАГ под действием коротковолнового светового излучения [4].

Природа центров, ответственных за окрашивание ИАГ, долгое время оставалась невыясненной. Одной из причин того являлась, по-видимому, высокая радиационная стойкость ИАГ, затрудняющая управление концентрацией этих центров путем облучения. Более эффективным способом создания центров окраски в кристаллах ИАГ оказалась термохимическая обработка, позволяющая создавать в зависимости от условий обработки центры определенного типа в больших концентрациях. С ис-

пользованием способа термохимической обработки в родственном по радиационной стойкости материале - в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (лейкосафира) были обнаружены и исследованы F^+ -и F^- -центры [5-7].

Мори [8] было обнаружено, что, подвергая кристаллы ИАГ термохимической обработке в парах алюминия при 1150 °С с последующей закалкой, можно получить те же самые три полосы поглощения, которые кратковременно появляются в ИАГ после импульса ультрафиолетового облучения. Эти полосы поглощения имеют максимумы при 353, 495 и 833 нм. В случае термохимического окрашивания они стабильны при комнатной температуре и обесцвечиваются лишь в кислородсодержащей атмосфере при температурах около 1000 К. Данные полосы поглощения Мори связывает с F^+ -центром, т.е. с кислородной вакансией с одним электроном. Однако кажется малоубедительным утверждение автора о том, что пик термостимулированной люминесценции при 170 К связан с освобождением электрона с анионной вакансии, так как кислородная вакансия, имеющая двухкратный положительный заряд относительно решетки ИАГ, является слишком глубоким уровнем захвата для электрона. Поэтому термическая ионизация F^+ -центра при столь низких температурах представляется маловероятной.

Хотя вакуум обладает восстановительной способностью в меньшей мере, чем пары алюминия, тем не менее в работах [9,10] показано, что дополнительные полосы поглощения при 375 нм появляются также в выращенных в вакууме кристаллах ИАГ. Кроме того, при возбуждении таких кристаллов в полосе 375 нм обнаружена [10] люминесценция при 410 нм. Оказывается, что полоса поглощения и полоса люминесценции пропадают после отжига при 1500 °С. Появление дополнительных полос поглощения при 375 нм в обеих работах объясняется нарушением стехиометрии в кристаллах ИАГ.

Целью проведенной нами работы являлось исследование центров окраски, обусловленных дефицитом кислорода в кристаллах ИАГ.

Объекты и методика исследования

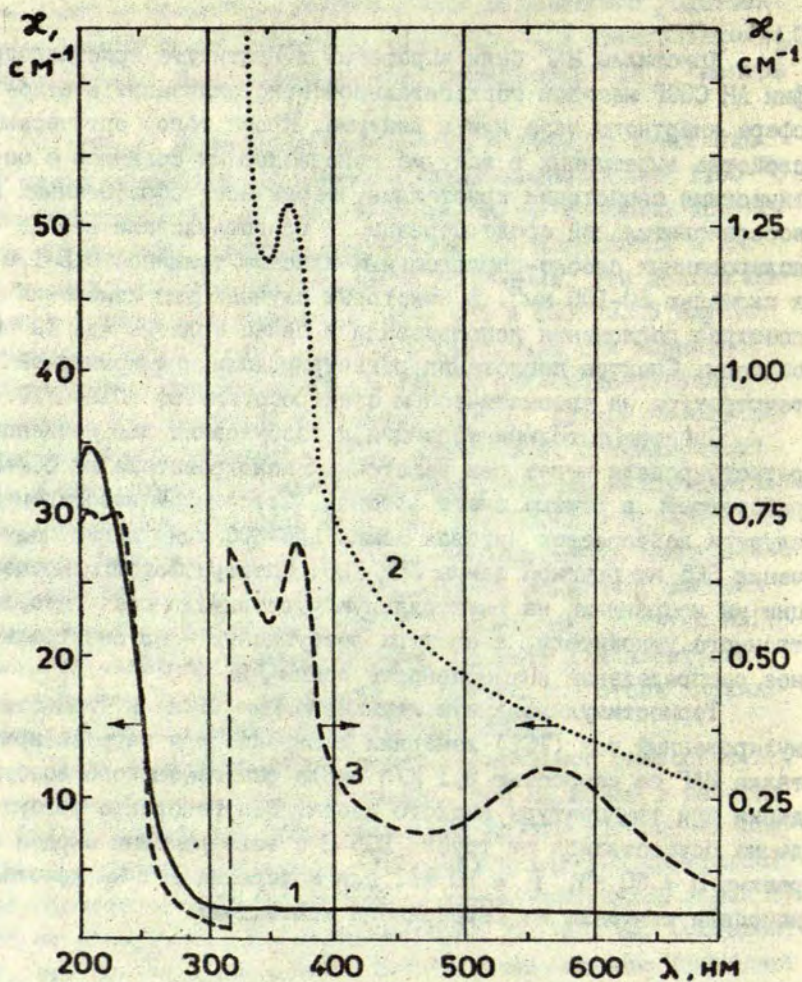
Кристаллы ИАГ были выращены в Институте кристаллографии АН СССР методом горизонтальной кристаллизации в атмосфере инертного газа или в вакууме. Кроме того, оптические свойства выращенных в вакууме кристаллов мы сравнили с оптическими свойствами кристаллов, термически обработанных в восстановительной среде. Образцы приготавливали в виде полированных плоско-параллельных пластин толщиной 0,5-1,0 мм и площадью 50-100 мм². В некоторых случаях для измерения спектров поглощения использовали и более толстые (до 10 мм) образцы. Спектры поглощений регистрировали при комнатной температуре на автоматическом спектрофотометре АСТА-МУИ.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали через два решеточных монохроматора на ФСУ-39, работающем в режиме счета фотонов. Источником возбуждения служила дейтериевая дуговая лампа ДДС-400 или линия излучения 365 нм ртутной лампы СВД-120. Спектры фотолюминесценции мы исправляли на спектральную чувствительность фотоэлектронного умножителя, а спектры возбуждения - на спектральное распределение интенсивности лампы ДДС-400.

Термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) и термостимулированный ток (ТСТ) измеряли синхронно при нагреве кристалла ИАГ со скоростью 0,1 К/с после рентгеновского возбуждения при температуре жидкого азота. Рентгеновское возбуждение осуществляли от трубки БСВ-2 с вольфрамовым анодом в режиме $U = 50$ кВ, $I = 10$ мА. Для измерения ТСТ на кристалл наносили контакты из серебряного контактола.

Результаты и обсуждение

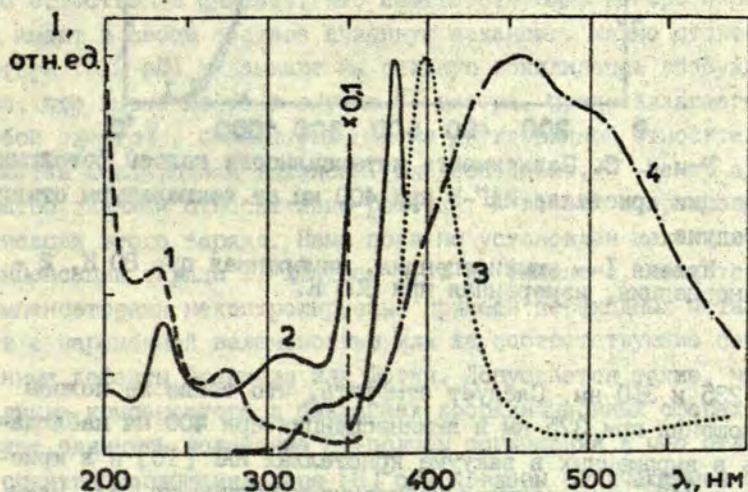
В восстановительных условиях термохимически обработанные кристаллы имеют дополнительные полосы поглощения при 375 нм. На рис. 1 представлены спектры поглощения кристаллов ИАГ-А (не подвергавшегося термохимической обработке), ИАГ-Б - (того же кристалла после прогрева в течение



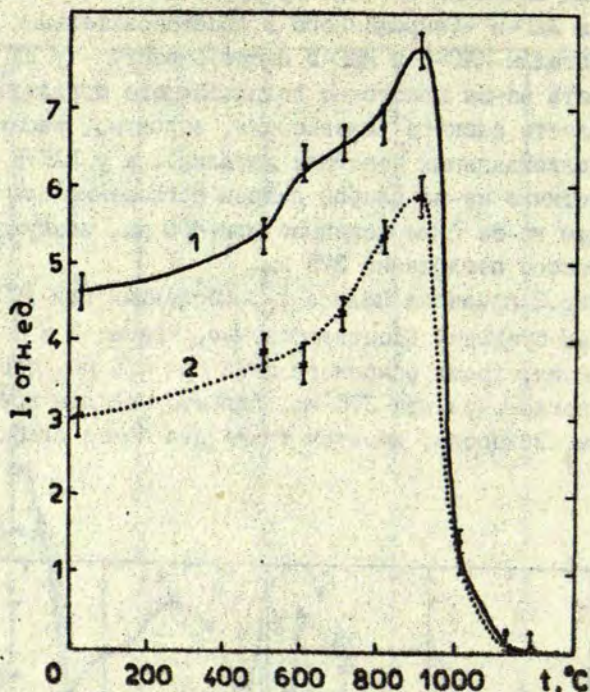
Р и с. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов ИАГ-А (кривая 1), ИАГ-В (кривая 2) и ИАГ-В (кривая 3).

часа в парах алюминия при температуре, близкой к точке плавления и ИАГ-В (выращенного в восстановительных условиях). Кристаллы ИАГ-Б и ИАГ-В имеют окраску - у ИАГ-Б она темного цвета из-за монотонно возрастающего поглощения в видимой области спектра (вызванного, вероятно, рассеиванием света на коллоидальных частицах металла), а у ИАГ-В - фиолетовая, частично из-за слабой полосы поглощения при 570 нм, а в основном из-за флюоресценции при 400 нм, возбуждаемой светом в полосе поглощения 375 нм.

На рис. 2 показана полоса люминесценции при 400 нм и спектр ее возбуждения (соответственно, кривые 3 и 2). В спектре возбуждения, кроме основного пика при 375 нм, совпадающего с полосой поглощения при 375 нм, характерной для кристаллов с дефицитом кислорода, имеются также два более слабых пика



Р и с. 2. Спектры возбуждения фотолюминесценции кристалла ИАГ-В: 1 - полоса люминесценции 435 нм при 80 К, 2 - полоса люминесценции 400 нм при 300 К; спектры фотолюминесценции кристалла ИАГ-В: 3 - возбуждение в полосе 375 нм при 300 К, 4 - возбуждение в полосе 235 нм при 80 К.



Р и с. 3. Зависимость интенсивности полосы фотолуминесценции кристалла ИАГ-В при 400 нм от температуры отжига в воздухе.

Кривая 1 - луминесценция, измеренная при 80 К, 2 - луминесценция, измеренная при 300 К.

при 235 и 310 нм. Следует отметить, что такие же полосы поглощения при 375 нм и луминесценции при 400 нм наблюдались в выращенных в вакууме кристаллах ИАГ [10] и в кристаллах ИАГ, подвергнутых нейтронному облучению [3]. Нами был проделан эксперимент по определению термической стабильности центров окраски, ответственных за эти полосы. Кристалл ИАГ-В нагревали на воздухе до различных температур с получасовой выдержкой при максимальной температуре, а затем при комнатной и азотной температурах измеряли интенсивность луминесценции 400 нм при возбуждении в полосе 375 нм (рис.3).

Обнаружено, что полоса люминесценции при 400 нм начинает резко уменьшаться после прогрева до температуры выше 900 °С и полностью исчезает при температуре выше 1100 °С. При столь высоких температурах в ИАГ имеет место анионная диффузия [8] и становится возможным "залечивание" неравновесных анионных вакансий, которые, по-видимому, входят в состав центров окраски, ответственных за поглощение при 375 нм и люминесценцию при 400 нм. Любопытно, что после прогрева до температуры 900 °С люминесценция 400 нм не уменьшается, а, напротив, несколько возрастает. Это может быть связано с частичным просветлением образца в результате прогрева.

Полосы поглощения при 375 нм и люминесценции при 400 нм характерны для кристаллов ИАГ, выращенных или термохимически обработанных в восстановительных условиях, т.е. для таких, которые имеют дефицит кислорода, поэтому наиболее естественно считать, что соответствующие центры окраски имеют в своем составе анионную вакансию. Малые стоксовы потери (0,2 эВ) указывают на сильную локализацию возбуждения, что имеет место в случае F^+ -центра, представляющего собой электрон, локализованный на двухзарядной относительно решетки кислородной вакансии. Следовательно, F^+ -центр однократно заряжен относительно решетки, и встает вопрос о компенсации этого заряда. Нами пока не установлен механизм компенсации заряда F^+ -центра, т.е. не выяснено, являются компенсаторами неконтролируемые примеси переходных металлов с переменной валентностью или же соответствующие собственные дефекты Френкеля или Шотки. Допускается также, что наличие компенсатора в ближайших координационных сферах может сдвинуть положение F^+ -полосы поглощения и что отличия в спектре поглощения Мори [8] обусловлены отличающимся составом неконтролируемых примесей.

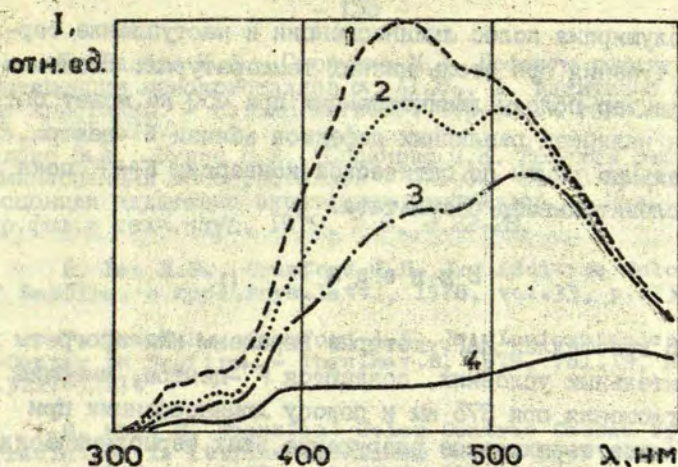
При возбуждении кристаллов ИАГ, имеющих дефицит кислорода в полосе 235 нм при 80 К, наблюдается другая более длинноволновая полоса люминесценции с максимумом при 450 нм (см. рис. 2, кривая 4). Эта полоса имеет весьма сложный вид

и состоит по крайней мере из 3-4 элементарных полос. Кривая I на рис.2 изображает спектр возбуждения этой неэлементарной полосы люминесценции, измеренный при $\lambda = 435$ нм. Основные пики возбуждения находятся при 270 и 230 нм, а наиболее интенсивный - при $\lambda < 200$ нм. Спектры возбуждения, измеренные в разных частях неэлементарной полосы люминесценции (при 390, 430 и 490 нм) сохраняют такую же форму, как кривая I на рис.2, что указывает на общность возникновения составляющих наблюдаемой полосы люминесценции. Изменения спектра этой неэлементарной полосы показывают (рис.4), что она быстро тушится при температурах, превышающих азотные, и полностью исчезает при 180 К. Следует указать, что в кристаллах ИАГ с дефицитом кислорода при 180 К наблюдается дополнительный пик ТСЛ и ТСТ (рис.5), связанный с термическим освобождением носителей заряда из зоны проводимости. В работе Мори [8] соответствующий пик ТСЛ связывается с термическим освобождением электронов с F^+ -центров. Если такого рода освобождение электронов происходит при 180 К, то не из F^+ -центра, который, по-видимому, является довольно глубоким уровнем захвата, а из F^- -центра, в котором второй электрон намного слабее связан кулоновским потенциалом.

По аналогии с кристаллами $\alpha-AI_2O_3$ нам кажется весьма правдоподобной гипотеза о том, что неэлементарная полоса люминесценции с максимумом при 450 нм представляет собой люминесценцию F^- -центра. Ниже приводятся некоторые соображения в подтверждение этой гипотезы.

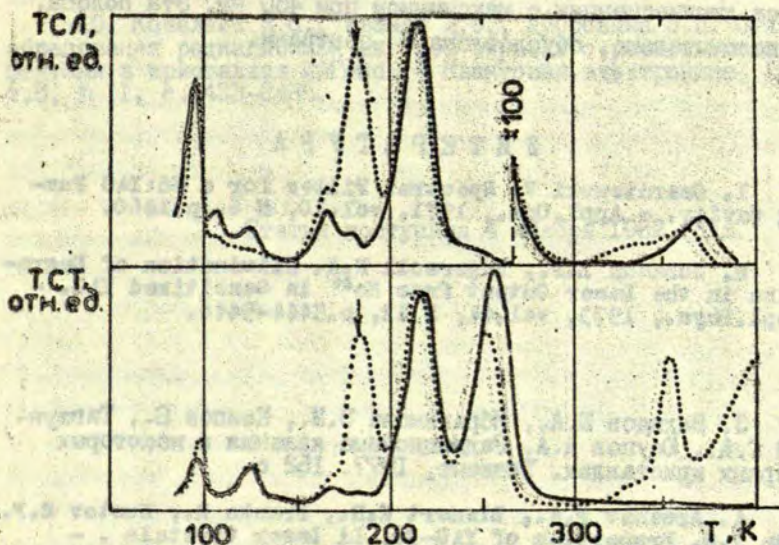
В кристаллах $\alpha-AI_2O_3$ полосы поглощения F^+ -центра находятся при 230 и 260 нм, а полоса люминесценции - при 325 нм; полоса поглощения F^- -центра наблюдается при 203 нм, соответственно полоса люминесценции - при 410 нм. Таким образом получается, что люминесценция F^- -центра по сравнению с люминесценцией F^+ -центра, более длинноволновая и имеет более значительный стоксов сдвиг [7].

Электроны F^- -центра менее локализованы в анионном узле, чем электрон F^+ -центра, потому F^- -центр более чувствителен к окружению и термическим колебаниям решетки. Этим объяснимы



Р и с. 4. Фотолуминесценция кристалла ИАГ-В при возбуждении в полосе 235 нм в зависимости от температуры.

Кривая 1 - при 78 К; 2 - при 83 К; 3 - при 115 К; 4 - при 156 К.



Р и с. 5. Термостимулированная люминесценция и термостимулированный ток неокрашенного кристалла ИАГ-А (сплошная линия) и термически окрашенного в процессе выращивания кристалла ИАГ-В (пунктирная линия).

большая полуширина полос люминесценции и наступление термического тушения при столь низких температурах. Неэлементарный характер полосы люминесценции при 450 нм может быть обусловлен наличием различных дефектов вблизи F-центра. Предварительные опыты по оптической конверсии $F \rightarrow F^+$ пока не дали положительного результата.

В ы в о д ы

1. В кристаллах ИАГ, которые выращены или прогреты в восстановительных условиях, создаются F^+ -центры, имеющие полосу поглощения при 375 нм и полосу люминесценции при 400 нм. Полное термическое разрушение этих термохимически созданных F^+ -центров наступает только с началом ионных процессов в кристаллах ИАГ.

2. В кристаллах с дефицитом кислорода при низких температурах наблюдается более длинноволновая неэлементарная полоса люминесценции с максимумом при 450 нм. Эта полоса, предположительно, обусловлена F-центрами.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Czarniewski V. Spectral Filter for a Nd:YAG Pumping Cavity. - Appl. Opt., 1971, vol.10, N 6, p.1450.
2. Johnson L.F., Ingersoll K.A. Elimination of Degradation in the Laser Output from Ho^{3+} in Sensitized YAG. - J. Appl. Phys., 1973, vol.44, N 12, p.5444-5446.
3. Вахидов Ш.А., Ибрагимова Э.М., Каипов Б., Тавшунский Г.А., Юсупов А.А. Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах. Ташкент, 1977. 152 с.
4. Arsenev P.A., Bienert K.B., Franke R., Kustov E.F., Linda I.G. Properties of YAG-Nd, Li Laser Crystals. - Phys. status solidi, a, 1973, vol.15, N 1, p.K71-K73.

5. Валбис Я.А., Спрингис М.Э. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов α - Al_2O_3 . I. Аддитивно окрашенные кристаллы. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 5, с.51-57.

Валбис Я.А., Кулис П.А., Спрингис М.Э. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов α - Al_2O_3 . II. О природе люминесценции аддитивно окрашенных кристаллов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, № 6, с.22-28.

6. Lee K.H., Crawford J.H., Jr. Additive Coloration of Sapphire. - Appl. Phys. Lett., 1978, vol.33, p.273-275.

7. Lee K.H., Crawford J.H., Jr. Luminescence of the F-Center in Sapphire. - Phys. Rev. B, 1979, vol.19, № 6, p.3217-3221.

8. Mori M. Transient Color Centres Caused by UV Light Irradiation in Yttrium Aluminium Garnet Crystals. - Phys. status solidi, a, 1977, vol.42, p.375-384.

9. 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.

10. Ковалева Н.С., Иванов А.О., Дубровина Э.П. Связь образования радиационных центров окраски с ростовыми дефектами в кристаллах IAI: Nd . - Квантовая электроника, 1981, т.8, № II, с.2433-2438.

Статья поступила 4 ноября 1982 года.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЛОВУШЕК В ЛЮМИНОФОРАХ $ZnS-Cu, Ga$

Г.И.Гаврилова*, В.А.Красноперов*, И.А.Тале

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

* Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Состояние проблемы

Люминофоры состава $ZnS-Cu, Ga$ применяют в настоящее время в качестве зеленой компоненты для цветного телевидения. Их синтез проводят в восстановительной атмосфере под слоем угля, что позволяет получить насыщенный цвет свечения и высокую термическую стойкость. Исследование энергетического спектра ловушек этих люминофоров методом фракционного термовысвечивания (ФТВ) [1] показало, что ловушки с энергией активации в диапазоне 0,1–0,5 эВ обусловлены собственными дефектами решетки: вакансиями серы и/или междоузельным цинком. Энергетический спектр ловушек сульфида цинка с добавлением галлия определялся как методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ), так и методом электроотражения [2–4]. Согласно имеющимся данным, введение галлия приводит к образованию в сульфиде цинка глубоких электронных ловушек, наличие которых дает возможность получить катодо- и фотолюминофоры с длительным послесвечением.

Опыты, проведенные авторами данной работы, показывают, что изготовление таких люминофоров в восстановительной атмосфере под слоем угля позволяет получить ценное для практики сочетание таких светотехнических параметров, как насыщенный цвет свечения, высокая термическая стойкость, длительное послесвечение и резко выраженная нелинейная зависимость яркости свечения от плотности электронного луча.

Образцы

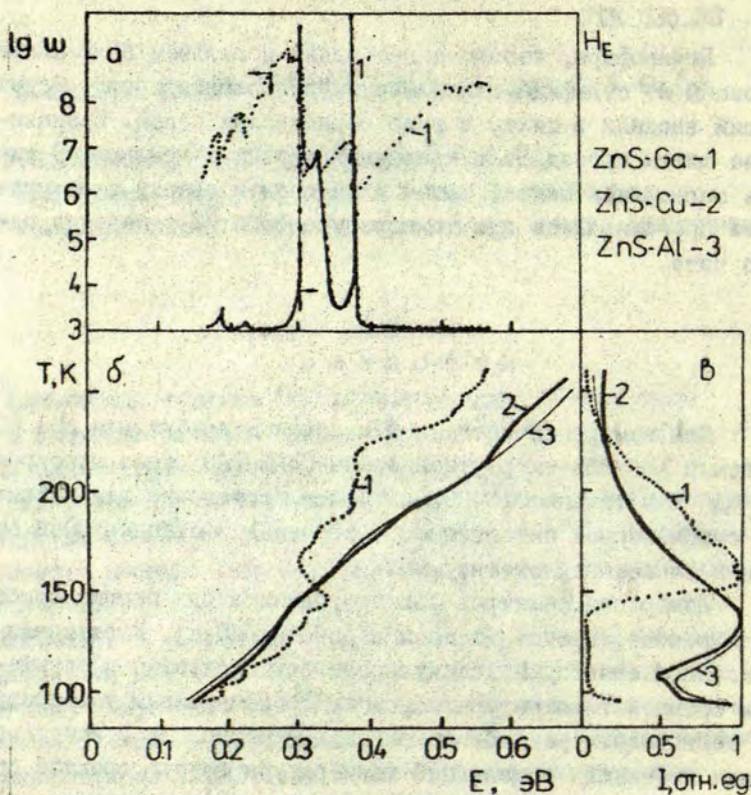
Люминофоры, легированные медью и галлием были синтезированы из сульфида цинка марки "для люминофоров". Медь и галлий вводили в шихту в виде сернокислых солей. Прокаливание шихты проводили в кварцевых тиглях с крышкой. В тигель засыпалась шихта, затем слой серы и сверху слой угля. Шихта прокаливалась при температуре 1020 °С в течение одного часа.

Методика

Для измерений методом ФТВ образцы возбуждали при 80 К светом с $\lambda = 365$ нм ртутной лампы СВДШ-120 через монохроматор МДР-2 в течение 10-20 мин., что достаточно для достижения стационарной интенсивности свечения и стационарной величины запасенной светосуммы.

Измерения спектров ФТВ проводились при помощи приборов в режиме, представленном в работах [5,6]. Высвечивание запасенной светосуммы стимулировалось постепенным повышением средней температуры образца. По измерениям температурной зависимости рекомбинационной люминесценции с использованием небольших осцилляций температуры вокруг средней определялась средняя энергия активации в зависимости от средней температуры образца в ходе высвечивания всей светосуммы. При обработке результатов получены следующие данные (рис.1):

- а) спектр ФТВ, который характеризует распределение ловушек по энергиям активации и частотным факторам;
- б) зависимость средней энергии активации от температуры;
- в) температурная зависимость высвеченной светосуммы, первая производная которой соответствует кривой ТСЛ, а последняя традиционно используется для описания спектра ловушек и дает возможность сопоставить результаты данной работы с другими.



Р и с. 1. Результаты измерений методом ФТВ люминофоров сульфида цинка с различными примесями.

1 - ZnS-Ga ; 2 - ZnS-Cu ; 3 - ZnS-Al. (Концентрация примесей 10^{-2} мол.%.)

а - спектры энергии активации (I') и частотного фактора, б - температурные зависимости средней энергии активации, в - кривые ТСЛ.

Результаты

На рис. I приведены результаты исследования люминофоров $ZnS-Cu$, $ZnS-Ga$ и $ZnS-Al$, имеющих одинаковую концентрацию примеси, равную 10^{-2} мол.%. Кривая ТСЛ люминофоров $ZnS-Cu$ и $ZnS-Al$ (см. рис. I, в) представляет собой пик с максимумом при 132 и 128 К, соответственно, простирающийся до температур, превышающих 250 К. Во всем интервале температур стимуляции кривые ТСЛ обоих люминофоров отличаются незначительно. Кривая ТСЛ люминофора $ZnS-Ga$ в отличие от рассмотренных имеет основной пик ТСЛ при 150 К. В области 100-140 К, в которой высвечивается основная часть запасенной светосуммы люминофоров $ZnS-Cu$ и $ZnS-Al$, относительная интенсивность ТСЛ люминофора $ZnS-Ga$ незначительна.

Рассмотрим зависимость средней энергии активации E от температуры стимуляции. Подобно кривым ТСЛ, зависимость $E(T)$ люминофоров $ZnS-Cu$ и $ZnS-Al$ качественно одинакова, а количественно несколько различается. Средняя энергия активации постепенно растет с повышением температуры стимуляции, что указывает на квазинепрерывное распределение ловушек по энергиям активации в этих люминофорах (см. [1]).

Температурная зависимость средней энергии активации релаксационного процесса в люминофоре $ZnS-Ga$ позволяет выделить две области температур стимуляции. Низкотемпературная область от 100 до 140 К со слабой относительной интенсивностью ТСЛ. (Характеризуется эта область постепенно возрастающими с повышением температуры средними энергиями активации, которые по величине на 0,01-0,02 эВ превышают значения E для люминофоров $ZnS-Cu$ и $ZnS-Al$.) Область, начиная со 140 К, где в $ZnS-Ga$ наблюдается рост интенсивности основного пика ТСЛ, а средняя энергия активации резко понижается (кривая I на рис. I, б). При температуре максимума основного пика ТСЛ средняя энергия активации достигает минимального значения и составляет 0,29 эВ. Характерно, что в пределах всего основного пика ТСЛ средняя энергия активации меньше средней энергии активации, наблюдаемой при соответствующей температуре стимуляции в люминофорах $ZnS-Cu$ и

$ZnS-Al$. Отсюда можно заключить, что частотный фактор релаксационного процесса, обусловленного введением галлия, меньше по сравнению с частотным фактором остальных исследованных нами люминофоров.

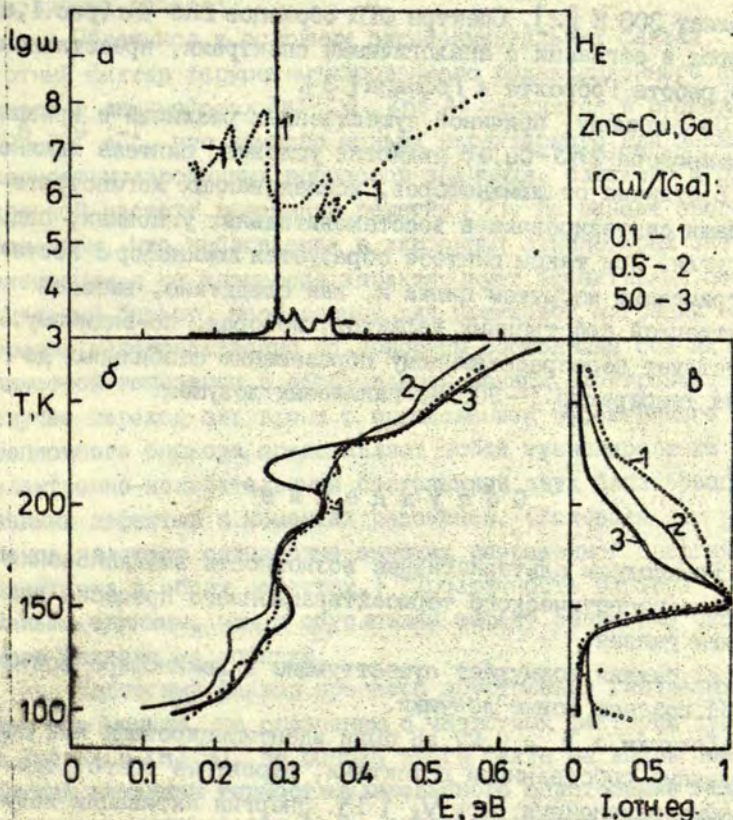
Высвечивание запасенной светосуммы в пределах основного пика ТСЛ люминофора $ZnS-Ga$ происходит при нескольких дискретных значениях энергий активации. Это отчетливо проявляется в спектре ФТВ, который характеризует плотность распределения ловушек по средним энергиям активации. (В тех случаях, когда скорость термоактивационного процесса определяется вероятностью ухода носителей заряда из ловушек, спектр ФТВ характеризует энергетический спектр ловушек.)

Таким образом, легирование сульфида цинка галлием в отличие от легирования медью или алюминием приводит к возникновению квазимоноэнергетического энергетического спектра ловушек.

Вышеизложенное подтверждается исследованиями люминофоров сульфида цинка, легированных одновременно медью и алюминием. В нашей работе были синтезированы люминофоры с постоянной концентрацией меди, равной 10^{-2} мол. % и отношением мольных концентраций $[Ga]/[Cu]$ от 0,2 до 10 (рис.2). Как кривые ТСЛ, так и температурные зависимости средней энергии активации аналогичны наблюдаемым в ранее рассмотренных люминофорах $ZnS-Ga$.

При возрастании концентрации галлия возрастает относительная интенсивность высокотемпературной части основного пика ТСЛ (см. кривые 1-3 на рис.2, в). От образца к образцу несколько варьируется также температурная зависимость средней энергии активации (см. кривые 1-3 на рис.2, б), однако квазимоноэнергетичность энергетического спектра ловушек сохраняется (см. кривую 1' на рис.3, а для образца $[Cu]/[Ga] = 0,1$).

Кривые ТСЛ наших образцов $ZnS-Cu,Ga$ имеют один основной пик с максимумом при 152-160 К, что не согласуется с результатами Хогенстратена по исследованию люминофоров $ZnS-Cu,Ga$ [2]. Температура максимума пика ТСЛ, обусловленного введением галлия при синтезе люминофора в атмосфере H_2S



Р и с. 2. Результаты измерений методом ФТВ люминофоров ZnS-Cu,Ga с различным отношением концентраций $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$.
 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 50. (Концентрация меди 10^{-2} мол.%)
 а - спектры энергии активации (I') и частотного фактора (I), б - температурные зависимости средней энергии активации, в - кривые ТСЛ.

составляет 308 К [2]. Спектры ФТВ образцов ZnS-Ga (рис. I, а) находятся в согласии с аналогичными спектрами, представленными в работе Гобрехта и Гофмана [3].

По-видимому, причиной существенных различий в кривых ТСЛ люминофора ZnS-Cu,Ga являются условия синтеза люминофора. В отличие от люминофоров, исследованных Хогенстратеном, наши синтезированы в восстановительных условиях, под слоем угля. При таком синтезе образуется люминофор с стехиометрическим избытком цинка и, как следствие, высокой концентрацией собственных дефектов, которая, по-видимому, препятствует непосредственному образованию стабильных до высоких температур (~ 300 К) галлиевых ловушек.

Обсуждение

Рассмотрим альтернативные возможности возникновения квазимоноэнергетического термоактивационного процесса при введении галлия:

а) галлий возмущает существующие в люминофоре ловушки и б) создает новые ловушки.

Ловушки с $E = 0,27$ эВ были идентифицированы как обусловленные собственными дефектами, вероятнее всего, однозарядными вакансиями серы V_s^+ [1]. Энергия активации ловушек, обуславливающих основной пик в спектре ФТВ люминофоров, содержащих галлий (см. рис. I, а и 2, а), превышает эту величину всего на 0,01-0,04 эВ. В принципе, такое увеличение энергии активации может быть вызвано возмущающим действием положительно заряженных Ga^{3+} -ловушек на ловушки собственных дефектов. В рамках такого предположения, однако, трудно объяснить, во-первых, почему при возмущении уменьшается частотный фактор процесса и, во-вторых, почему процесс становится близким к моноэнергетическому.

Если предположить, что процесс в области температур, начиная со 140 К, обусловлен в основном галлиевыми ловушками, необходимо объяснить существенные расхождения по

термической стабильности галлиевых ловушек, приведенные в различных работах.

Обратимся к основным экспериментальным фактам. Частотный фактор термостимулированного релаксационного процесса в люминофорах $ZnS-Cu$, $ZnS-Al$ находится в пределах 10^6-10^9 с⁻¹, что намного меньше характерного для зонных термостимулированных процессов значения, близкого к предельной частоте колебаний решетки [7]. На основе этого мы полагаем, что наблюдаемая в указанных люминофорах энергия активации и ее дисперсия характеризует эффективный потенциальный барьер, необходимый для прыжковой миграции электронов непосредственно по донорным состояниям без их термической ионизации с образованием зонных электронов. В этом случае переход электрона с преодолением эффективного активационного барьера представляет собой туннелирование между электронно-колебательными состояниями двух близкорасположенных дефектов в моментах резонанса. (Условием для резонанса являются одинаковые значения разрешенной энергии электрона в обоих дефектах.) "Прозрачность барьера" намного меньше единицы, чем и обусловлен эффект занижения частотного фактора на порядки.

Частотный фактор процесса опустошения галлиевых ловушек еще меньше, по сравнению с частотным фактором процесса в $ZnS-Cu$ и $ZnS-Al$. На основе этого факта мы выдвигаем следующий механизм термостимулированного опустошения галлиевых ловушек в люминофорах ZnS , синтезированных под слоем угля. Галлиевые ловушки термически опустошаются благодаря термостимулированным туннельным переходам электрона непосредственно на донорные состояния тех собственных дефектов, которые расположены достаточно близко к ионам галлия.

На основе данных с прыжковой миграции электронов по донорным состояниям в ранее исследованных люминофорах, синтезированных под слоем угля, можно заключить, что концентрация собственных дефектов составляет не менее 1 мол.%. При статистическом распределении дефектов среднее расстояние между ними составляет 4-5 пост. решетки. В люминофорах, содержащих галлий, расстояние от иона галлия до ближайшего собственного дефекта в среднем не более вышеприведенной

оценки. Поэтому следствием прыжковой миграции электронов по собственным дефектам в сильновосстановленных люминофорах сульфида цинка является подзонный (туннельный) механизм термостимулированной ионизации глубоких ловушек.

Наблюдаемое в эксперименте пониженное значение частотного фактора свидетельствует, что первый акт процесса, а именно ионизация галлиевых ловушек, лимитирует весь процесс в целом. Вероятность туннелирования электрона из галлиевой ловушки мала по следующим причинам: а) галлиевые ловушки более глубокие по сравнению с собственными донорными состояниями, т.е. имеют более локализованную волновую функцию; б) туннелирование электрона идет с более высокого колебательного уровня, т.е. занижено перекрытие колебательных волновых функций центров, между которыми осуществляется переход.

Электрон после вышерассмотренного перехода, наверняка, прорекомбинирует с излучением кванта света (галлиевые ловушки опустошаются при температурах выше пика ТСЛ в $ZnS-Cu$, $ZnS-Al$), поэтому стадия миграции - рекомбинации в энергиях активации и частотном факторе процесса не проявляется.

Моноэнергетичность процесса ионизации галлиевых ловушек может быть обусловлена взаимной корреляцией энергетических уровней галлия и близкорасположенного собственного дефекта. Действительно, реально существующее внутреннее макроскопическое электрическое поле не может привести к существенному взаимному смещению этих энергетических уровней, если междефектное расстояние не превышает нескольких постоянных решетки ($\leq 10 \text{ \AA}$).

Вышеприведенная модель процесса объясняет также отсутствие глубоких галлиевых ловушек в люминофорах, синтезированных под слоем угля. Благодаря высокой концентрации ловушек имеется другой канал термостимулированной релаксации, который становится эффективным уже при низких температурах и подавляет традиционный механизм термоактивационных процессов путем ионизации ловушек в зонные состояния.

Таким образом, мы считаем, что в люминофорах $ZnS-Cu, Ga$ светосумма запасается на галлиевых ловушках. При этом, в люминофорах, синтезированных в восстановительных услови-

ях, термическая ионизация галлиевых ловушек идет путем термостимулированного туннелирования на донорные состояния собственных дефектов и последующей прыжковой миграцией по этим состояниям до рекомбинации на центрах люминесценции. Можно ожидать, что в люминофорах, синтезированных в окисляющей (нейтральной) атмосфере, концентрация донорных собственных дефектов мала ($\ll 1$ мол.%) и более вероятной оказывается ионизация галлиевых ловушек с выходом электрона в зону проводимости. Этом процессом в $ZnS-Cu,Ga$ может быть обусловлен обнаруженный Хогенстратеном [2] пик ТСЛ при температурах, превышающих 300 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красноперов В.А., Тале В.Г., Тале И.А., Таушканова Л.В. Энергетический спектр ловушек в люминофорах $ZnS-Cu,Al$. - Ж. прикл. спектроскопии, 1981, т.34, с.253-259.
2. Hoogenstraaten W. Electron Traps in Zinc-Sulphide Phosphors. - Philips Res.Repts, 1958, vol.13, p.515-693.
3. Gobrecht H., Hofmann D. Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique. - J.Phys.Chem.Solids, 1966, vol.27, p.509-522.
4. Georgobiani A.N., Осеров Ю.В., Стумбах Е.Б., Анисимов В.В. Investigation of Deep Centres in Gallium-Doped Zinc-Sulphide Crystals. - Phys.status solidi, a, 1976, vol.35, N 1, p.251-257.
5. Була В.Г., Тале И.А. Определение спектров фракционного термовысвечивания в кристаллах KBr и $KBr-Tl$. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.208, вып.2, с.52-64.
6. Була В.Г., Врименко А.В., Тале И.А. и др. Исследование энергетического спектра электронных ловушек в самоактивированных кристаллах сульфида цинка методами фракционного термовысвечивания. - Ж.прикл.спектроскопии, 1975, т.23, с.648-653.
7. Тале И.А., Закис Ю.Р., Гурдзиева А.С. Механизм электронных термоактивационных процессов в натриевосиликатном стекле. - В кн.: Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразующих системах. Рига, 1982, с.94-115.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. ТАЛЕ И.А., ТАЛЕ В.Г., ЗАКИС Ю.Р. Модель элементарных релаксаторов в описании термоактивационных релаксационных процессов в твердых телах.... 3
2. КАНТОРОВИЧ Л.Н., ШЛЮГЕР А.Л. Эффекты поляризации кристалла дефектами в расчетах потенциальных поверхностей термоактивированных процессов..... 23
3. ГУРДЗИЕЛИС П.Я. Определение энергетического спектра центров захвата носителей зарядов путем измерения тока в режиме фракционного нагрева..... 39
4. ТАЛЕ В.Г. Влияние пластической деформации на энергетический спектр активаторных центров захвата в щелочно-галогидных кристаллах..... 54
5. ГРИГОРЬЕВА Л.Г., МИЛЛЕРС Д.К. Термически стимулированная рекомбинация радиационных дефектов щелочно-галогидных кристаллов..... 67
6. ВИТОЛ И.К., РОГУЛИС У.Т. Влияние температуры на туннельную люминесценцию KCl-Ag..... 83
7. КУЛИС П.А. Диффузионно-контролируемая рекомбинация дырок в кристаллах α -Al₂O₃..... 97
8. RUDLOF G., GLAEFKE H. A Critical Remark on Correlations Between the Glow Peaks and the Nature of Traps in α -Al₂O₃: the Mechanism of Thermally Stimulated Exoelectron Emission..... 109

9. ВАЛБИС Я.А., КУЛИС П.А., РАЙСКАЯ Л.Н., САНДУ-
ЛЕНКО В.А., СПРИНГИС М.Е., ЕРОМАНОВ З.З.
Рекомбинационная люминесценция кристаллов α - Al_2O_3
с примесями элементов IV группы..... 126
10. ГРАВЕР В.Е., КРУМИНЫШ И.Я. Центры F-типа в
термохимически обработанных иттрий-алюминиевых
гранатах..... 145
11. ГАВРИЛОВА Г.И., КРАСНОПЕРОВ В.А., ТАЛЕ И.А.
Энергетический спектр ловушек в люминофорах ...
 $ZnS-Cu, Ga$ 156

ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ
Сборник научных трудов

Редакторы: В.Зирап, В.Полмане
Технический редактор И.Балоде
Корректор И.Фридберга

Подписано к печати 31.05.1983. ЯТ 05244. Ф/б 60x84/16.
Бумага №1. П, 5 физ.печ.л.10,7 усл.печ.л.8,5 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Зак.№ 1194. Цена 1 р. 30 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 226098, б. Райниса, 19
Отпечатано в типографии, Рига 226050, ул.Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

РЕФЕРАТЫ

УДК 535.343.2:537.352:548.4

Тале И.А., Тале В.Г., Закис Д.Р. МОДЕЛЬ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕЛАКСАТОРОВ В ОПИСАНИИ ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ.

Предложена новая модель описания кинетики термоактивационных процессов в твердых телах. Эта модель, являющаяся альтернативой модели квазихимических реакций, позволяет описывать процессы любого порядка при наличии их дисперсии по энергиям активации. Обсуждены границы применимости и приемы анализа экспериментальных данных в представлениях элементарных релаксаторов. Рассмотрено применение модели при исследовании кинетики термостимулированной люминесценции в некоторых кристаллических материалах с известной природой ловушек, а именно в KBr , активированном таллием, и в SiO_2 , активированном медью.

УДК 535.343:548.0

Канторович Л.Н., Шлюгер А.Л. ЭФФЕКТЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛА ДЕФЕКТАМИ В РАСЧЕТАХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ.

Предложена новая расчетная схема энергии поляризации ионных кристаллов точечным дефектом в рамках модели молекулярного кластера, окруженного жесткой неточечной поляризующейся решеткой. Такая схема позволяет последовательно учесть все заряд-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия с полным учетом точечной симметрии системы для произвольных смещений ионов. Расчет электронной структуры и смещений ионов молекулярного кластера проводится методом

частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием. Показано, что дополнительный учет электронной поляризации кристалла парой дефектов, между которыми происходит переход электрона, в начальном и конечном состояниях может приводить даже к качественному изменению выводов, следующих из расчета потенциальных поверхностей рекомбинации.

УДК 535.377

Гурдзиелс П.Я. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ТОКА В РЕЖИМЕ ФРАКЦИОННОГО НАГРЕВА.

Проведен феноменологический анализ кривых термостимулированной проводимости и люминесценции в случае одного моноэнергетического центра захвата для кинетики первого и второго порядка. Определены особенности измерения термостимулированных проводимости и люминесценции в режиме фракционного нагрева и возможные различия в определенных энергиях активации. Проведено моделирование процесса измерения методом фракционного нагрева в случае не зависящих от температуры подвижности и вероятности рекомбинации носителей заряда.

УДК 535.342

Тале В.Г. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР АКТИВАТОРНЫХ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ.

Исследованы и сопоставлены спектры энергии активации и частотного фактора для недеформированных и пластически деформированных кристаллов KBr и KCl , активированных таллием (0,01; 0,1; 1,0 мол.%). Различия в спектрах энергии активи-

вазии и частотного фактора, обусловленные пластической деформацией, проведенной перед облучением кристалла при комнатной температуре, объяснены наличием большого количества заряженных дислокаций.

УДК 535.343.2:535.377

Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. ТЕРМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ.

Методами термостимулированной люминесценции и термического обесцвечивания наведенного поглощения изучены процессы отжига радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах, облученных рентгеновскими лучами при $T > 300$ К. Показано, что присутствие радиационных дефектов вызывает увеличение коэффициента поглощения в области края спектра фундаментального поглощения. Отжиг этих дефектов коррелирует с отжигом полос наведенного поглощения, обусловленных V_2^- и V_3^- центрами, а также с термостимулированной люминесценцией.

УДК 535.373.1

Витол И.К., Рогоулис У.Т. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТУННЕЛЬНУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ KCl-Ag.

Исследовано влияние температуры на спектры и кинетику туннельной люминесценции KCl-Ag. Обнаружено, что с повышением температуры полуширины спектра излучательной туннельной рекомбинации в парах $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ и $\{Ag-V_K\}$ увеличиваются по закону, характерному для внутрицентровых переходов. Вычислены средние частоты колебаний, определяющих релаксацию начального состояния этих донорно-акцепторных пар.

Предложен критерий разделения механизмов изменения вероятности туннельных переходов вследствие диффузии или поворота оси симметрии одного из партнеров туннельно-рекомбинирующих пар дефектов.

УДК 535.377

Кулис П.А. ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ДЫРОК В КРИСТАЛЛАХ α - Al_2O_3 .

Методами термоактивационной спектроскопии исследованы кристаллы α - Al_2O_3 . В температурном интервале 200-240 К обнаружена люминесценция с большими временами разгорания и затухания (после скачкообразного нагрева и охлаждения соответственно), обусловленная диффузионно-контролируемой рекомбинацией дырок. Определены энергия активации и частотный фактор этого процесса. На основе экспериментальных результатов высказана гипотеза об автолокализации дырок в регулярных узлах кристалла α - Al_2O_3 .

УДК 535

Рудлоф Г., Глафке Х. КРИТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЧАНИЕ О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ПИКАМИ ТСЛ И ПРИРОДОЙ ЛОВУШЕК В α - Al_2O_3 : МЕХАНИЗМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЭКЗОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ.

Исследован механизм термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) и люминесценции порошкообразного α - Al_2O_3 . Сделано заключение, что основной пик ТСЭЭ при 420 К (также как и другие) обусловлен электронными и ловушками, следовательно процесс ТСЭЭ не связан ни с дырочно-иницированным Оже-механизмом, ни с внутренней фотостимулированной электронной эмиссией в результате ре-абсорбции термостимулированной люминесценции.

УДК 535.37

Валбис Я.А., Кулис П.А., Райская Л.Н., Сандуленко В.А.,
Спрингис М.Е., Ероманов З.З. РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕН-
ЦИЯ КРИСТАЛЛОВ α - Al_2O_3 ПРИМЕСЯМИ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ.

В кристаллах α - Al_2O_3 с примесями кремния, титана и циркония при рентгеновском возбуждении доминирует излучение в области спектра 4–5 эВ. Полоса при 4,2 эВ обусловлена центрами, включающими собственные дефекты решетки. Излучение в высокоэнергетической области спектра характеризуется значительной поляризацией с $\lambda > \Gamma$ и может быть связано с примесными ионами в регулярных узлах решетки. Основными компенсаторами избыточного положительного заряда примесей Ti^{4+} и Si^{4+} являются катионные вакансии.

УДК 535.37

Гравер В.Е., Круминьш И.Я. ЦЕНТРЫ F-ТИПА В ТЕРМОХИ-
МИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТАХ.

В иттрий-алюминиевых гранатах, имеющих дефицит кислорода, появляется дополнительная полоса поглощения при 3,75 нм, в которой возбуждается полоса люминесценции при 400 нм. Центры окраски, дающие эту люминесценцию, термически весьма стабильны и разрушаются при температуре выше 900 °С. Кроме того, в этих кристаллах при 80 К наблюдается неэлементарная полоса люминесценции с максимумом при 450 нм, которая возбуждается при 235 нм и при $\lambda < 200$ нм, но термически тушится уже при 180 К. Поглощение при 375 нм и люминесценцию при 400 нм связывается с F^+ -центром (один электрон на кислородной вакансии), а люминесценцию при 450 нм — с излучением F-центра (два электрона в кислородной вакансии).

УДК 535.33

Гаврилова Г.И., Красноперов В.А., Тале И.А. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЛОВУШЕК В ЛЮМИНОФОРАХ $ZnS-Cu, Ga$.

Дается сопоставление результатов исследования методом фракционного термовысвечивания энергетического спектра ловушек в люминофорах $ZnS-Cu, Ga$, $ZnS-Ga$, $ZnS-Cu$ и $ZnS-Al$. Введение в сульфид цинка примеси Ga приводит к образованию новых ловушек. Процесс термостимулированного опустошения галлиевых ловушек в образцах, синтезированных в сильно восстановительных условиях, характеризуется квазиодноэнергетическим спектром и низкими значениями частотного фактора (10^4-10^7 с⁻¹). Обсуждается механизм термической ионизации ловушек, заключающийся в туннелировании электрона на донорные состояния собственных дефектов.

SUMMARY

UDC 535.343.2:537.352:548.4

Tale I., Tale V., Zakis J. MODEL OF ELEMENTARY RELAXATORS : A NEW APPROACH TO THE ANALYSIS OF THERMALLY ACTIVATED RELAXATION PROCESSES IN SOLIDS.

A new model is proposed to account for the kinetics of thermally stimulated processes in solids. This model presents an alternative to that of quasi-chemical reactions and can be applied to arbitrary order processes involving distributions of activation energies. Limits of validity of the model of the elementary relaxators as well as the procedure of analysis of the experimental data are discussed. The use of the model is illustrated in case of the kinetics of thermally stimulated luminescence in KBr:Tl and $\text{SiO}_2\text{:Cu}$ where the nature of traps is well established.

UDC 535.343:548.0

Kantorovich L., Shluger A. INCORPORATION OF CRYSTAL POLARIZATION BY POINT DEFECTS INTO CALCULATIONS OF POTENTIAL SURFACES FOR THERMALLY ACTIVATED PROCESSES.

A new calculation scheme for polarization energy of ionic crystals by point defects in the framework of model of a molecular cluster embedded in a nonrigid polarizable lattice is presented. This approach permits a consistent taking into account of all types of charge-dipole and dipole-dipole interactions as well as the point symmetry for arbitrary ionic displacements. A semiempirical method of the intermediate neglect of differential overlap is used to calculate the electronic structure and ionic displacements.

ments inside the cluster. It is shown that an additional consideration of the polarization effects due to a pair of closely spaced electron and hole defects before and after an electronic transition may drastically affect the results of calculations of the potential surfaces for defect recombination.

UDC 535.377

Gurdziels P. SPECTRUM OF ENERGIES OF CARRIER TRAPS AS DETERMINED FROM CURRENT MEASUREMENTS IN THE FRACTIONAL HEATING REGIME.

Thermally stimulated conductivity and luminescence curves are phenomenologically treated in the case of the first and second order kinetics for one type of monoenergetic traps. Peculiarities of measurement of the thermally stimulated conductivity and luminescence are discussed in connection with possible differences in activation energies as determined from such experiments. A simulation of the measurements procedure using the fractional heating method is carried out for temperature independent mobility and recombination probability of the charge carriers.

UDC 535.342

Tale V. INFLUENCE OF THE PLASTIC STRAIN ON THE ENERGY SPECTRUM OF ACTIVATOR TRAPS IN ALKALI HALIDES.

The spectra of activation energies and frequency factors are comparatively studied in perfect as well as in plastically strained KBr and KCl crystals doped with 0.01, 0.1 and 1.0 mole % Tl. Changes in the spectra caused by the plastic strain applied to the crystals prior to a room-temperature irradiation are ascribed to the formation of a great number of charged dislocations.

UDC 535.343.2:535.377

Grigorjeva L., Millers D. THERMALLY STIMULATED RECOMBINATION OF RADIATION DEFECTS IN ALKALI HALIDE CRYSTALS.

The annealing of radiation defects in alkali halides after an x-irradiation at 300 K is studied by means of the thermally stimulated luminescence and thermal bleaching of the induced absorption. It is shown that the radiation defects lead to an increase of absorption in the region of the fundamental edge. Annealing of these defects is correlated with that of the induced absorption due to the V_2 and V_3 centres as well as with the thermally stimulated luminescence.

UDC 535.373.1

Vitols I., Rogulis U. TEMPERATURE-DEPENDENT TUNNEL RECOMBINATION IN KCl:Ag.

The temperature dependence of the spectral shapes and kinetics of the tunnel recombination luminescence in KCl:Ag is studied. As the temperature is raised, the halfwidths of spectra of the tunnel recombination in $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ and $\{Ag^0-V_K\}$ pairs increase at the same rate as that for an intra-centre transition. Average frequencies of vibrations responsible for the relaxation of the initial states of these pairs are estimated. A criterium is proposed to distinguish between two different mechanisms which affect the tunneling probability, namely, the diffusion and the symmetry axis reorientation of one of the tunneling partners.

UDC 535.377

Kulis P. DIFFUSION-CONTROLLED RECOMBINATION OF HOLES
IN α - Al_2O_3 CRYSTALS.

α - Al_2O_3 crystals are investigated using the thermal activation spectroscopy methods. A delayed luminescence is observed (in the 200-240 K temperature range after a step-wise heating or cooling) which is due to the diffusion-controlled hole recombination. The activation energy and frequency factor of this process are determined. On the basis of the experimental data a hypothesis of hole self-trapping in regular lattice sites of α - Al_2O_3 is advanced.

UDC 535

Rudlof G., Glaefcke H. A CRITICAL REMARK ON CORRELATIONS
BETWEEN THE GLOW PEAKS AND THE NATURE OF TRAPS IN α - Al_2O_3 ;
THE MECHANISM OF THERMALLY STIMULATED EXOELECTRON EMISSION.

Mechanism of thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) and luminescence of α - Al_2O_3 powder has been investigated. It is concluded that the main peak of TSEE at 420 K (as well as the others) is due to electron traps, i.e. the TSEE process is associated neither with hole initiated Auger mechanism nor with the internal photostimulated electron emission by reabsorption of TSL.

UDC 535.37

Valbis J., Kulis P., Raiskaya L., Sandulenko V.,
Springis M., Jeromanov Z. RECOMBINATION LUMINESCENCE OF
 α - Al_2O_3 CRYSTALS DOPED WITH THE GROUP IV ELEMENTS.

Sapphire crystals doped with Si, Ti and Zr under x-ray excitation exhibit UV luminescence in the 4-5 eV region. The luminescence band at 4.2 eV is emitted by centres involving intrinsic lattice defects. The emission in the higher energy region is preferentially polarized in the direction of the C_3 axis and can be caused by impurity ions in regular lattice sites. The principal compensators of the extra charge of Ti^{4+} and Si^{4+} are cation vacancies.

UDC 535.37

Graveris V., Krūmiņš I. F-TYPE CENTRES IN THERMOCHEMICALLY TREATED YTTRIUM-ALUMINIUM GARNETS.

In oxygen-deficient yttrium-aluminium garnets an additional absorption band is observed at 375 nm. Excitation in this band results in a luminescence band at 400 nm. Colour centres giving rise to this luminescence are stable up to the temperatures above 900 °C. In addition, another composite luminescence band centred at 450 nm is observed in these crystals at 80 K. This band can be excited either at $\lambda = 235$ nm or at $\lambda < 200$ nm and is thermally quenched at 180 K. The 375 nm absorption band as well as the 400 nm luminescence band are thought to arise from the F^+ centre (one electron at the oxygen vacancy), while the 450 nm luminescence is attributed to the F centre (two electrons at the oxygen vacancy).

UDC 535.33

Gavrilova G., Krasnopiorov V., Tale I. THE ENERGY SPECTRUM OF TRAPS IN Zn:Cu,Ga LUMINOPHORS.

Distributions of thermal activation energies of traps are studied using the fractional glow technique in ZnS-Cu, Ga, ZnS:Ga and ZnS:Cu. It is shown that doping with Ga gives rise to a new type of traps in ZnS. The thermostimulated emptying of Ga traps in luminophors made in strongly reducing atmosphere is found to be quasimonoenergetic and to possess low frequency factors, ca. 10^4-10^7 s⁻¹. A mechanism of thermal ionisation of the traps is advanced which consists in the tunneling of electrons from the Ga traps to intrinsic donor states produced by a non-stoichiometric excess of Zn in the luminophors.